(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0126752
(43) 공개일자 2011년11월23일

(51) Int. Cl.
C07C 313/04 (2006.01) *C07C 303/02* (2006.01)
C07C 303/32 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7023807
(22) 출원일자(국제출원일자) 2010년03월12일
심사청구일자 2011년10월10일
(85) 번역문제출일자 2011년10월10일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/054246
(87) 국제공개번호 WO 2010/104178
국제공개일자 2010년09월16일
(30) 우선권주장
JP-P-2009-061240 2009년03월13일 일본(JP)
JP-P-2010-054089 2010년03월11일 일본(JP)

(71) 출원인
샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드
일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253
(72) 발명자
나가모리 마사시
일본국 사이타마켄 가와고에시 이마후쿠나카다이 2805, 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠겡큐쇼 내
하기와라 유지
일본국 사이타마켄 가와고에시 이마후쿠나카다이 2805, 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠겡큐쇼 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인화우

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 하이드록시플루오로알칸술핀산암모늄염의 제조 방법, 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염의 제조 방법, 플루오로알칸술폰산오늄염의 제조 방법, 하이드록시플루오로알칸술핀산암모늄염 및 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염

(57) 요 약

브로모플루오로알코올을, 술핀화제를 사용하여 술핀화할 때에, 유기염기를 사용함으로써, 하이드록시플루오로알칸술핀산암모늄염을 얻는다. 이것을 산화하여 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염을 얻는다. 이것을 원료로 하여, 에스테르화를 거쳐 오늄염으로 교환함으로써, 플루오로알칸술폰산오늄염을 얻는다. 이 플루오로알칸술폰산오늄염은 화학 증폭형 레지스트 재료로 사용되는 광산 발생제 등으로서 유용하다.

(72) 발명자

마스부치 다카시

일본국 사이타마켄 가와고에시 이마후쿠나카다이 2805, 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠겡큐쇼 내

나리즈카 사토루

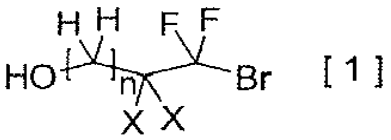
일본국 사이타마켄 가와고에시 이마후쿠나카다이 2805, 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠겡큐쇼 내

특허청구의 범위

청구항 1

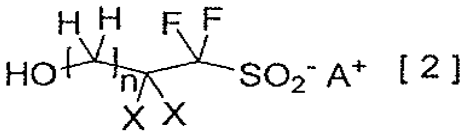
하기 일반식 [1]

[화학식 76]



로 나타내지는 브로모플루오로알코올을, 아민의 존재 하에서, 술핀화제와 반응시키는 것에 의한, 일반식 [2]

[화학식 77]



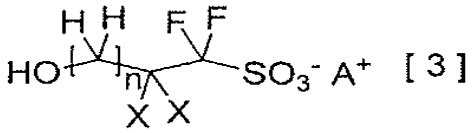
로 나타내지는 하이드록시플루오로알칸술핀산암모늄염의 제조 방법.

(상기 일반식 [1] 및 일반식 [2]에 있어서, A^+는 암모늄이온을 나타낸다. X는, 서로 독립적으로 수소 원자 혹은 불소 원자를 나타낸다. n은, 0~8의 정수를 나타낸다.)

청구항 2

하기의 2 공정을 포함하는 것에 의한 일반식 [3]

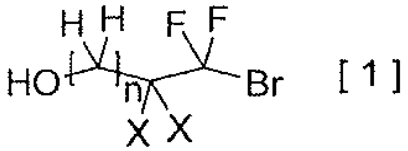
[화학식 78]



으로 나타내지는 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염의 제조 방법.

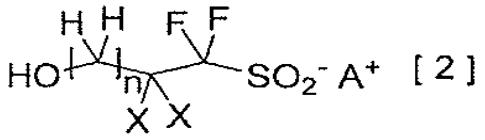
제1 공정(술핀화 공정) : 하기 일반식 [1]

[화학식 79]



로 나타내지는 브로모플루오로알코올을, 아민의 존재 하에서, 술핀화제와 반응시켜, 일반식 [2]

[화학식 80]



로 나타내지는 하이드록시플루오로알칸술핀산암모늄염을 얻는 공정.

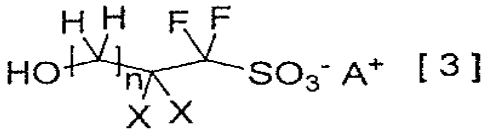
제2 공정(산화 공정) : 제1 공정(술핀화 공정)으로 얻어진, 일반식 [2]로 나타내지는 하이드록시플루오로알칸술핀산암모늄염을 산화제와 반응시켜, 일반식 [3]으로 나타내지는 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염을 얻는 공정.

(상기 일반식 [1] 내지 일반식 [3]에 있어서, A^+는 암모늄이온을 나타낸다. X는, 서로 독립적으로 수소 원자 혹은 불소 원자를 나타낸다. n은, 0~8의 정수를 나타낸다.)

청구항 3

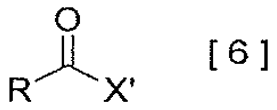
제2항의 방법으로 얻어진 일반식 [3]

[화학식 81]



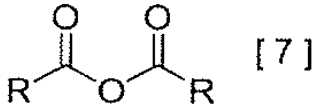
으로 나타내지는 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염을, 일반식 [6]

[화학식 82]



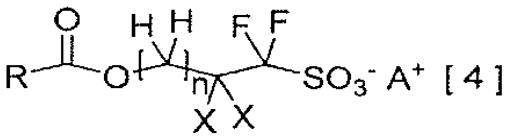
혹은 일반식 [7]

[화학식 83]



로 나타내지는 카르본산 유도체와 반응시켜서, 일반식 [4]

[화학식 84]



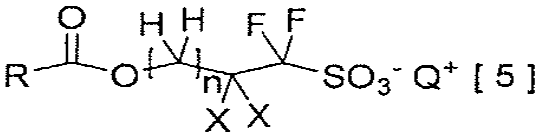
로 나타내지는 플루오로알칸술폰산암모늄염을 얻고[제3 공정(에스테르화 공정)], 또한, 일반식 [8]로 나타내지는 1가의 오늄염

[화학식 85]

$$Q^+X^- \quad [8]$$

을 사용하여 오늄염 교환하는[제4 공정(오늄염 교환 공정)] 것을 특징으로 하는, 일반식 [5]

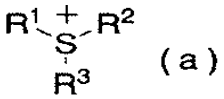
[화학식 86]



로 나타내지는 플루오로알칸술폰산오늄염의 제조 방법.

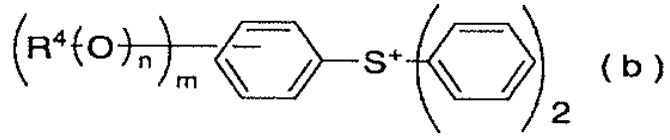
(상기 일반식 [3] 및 일반식 [4]에 있어서, A^+는 암모늄이온을 나타낸다. 상기 일반식 [3] 내지 일반식 [5]에 있어서, X는, 서로 독립적으로 수소 원자 혹은 불소 원자를 나타낸다. n은, 0~8의 정수를 나타낸다. 상기 일반식 [6]에 있어서, X' 는 하이드록실기 혹은 할로겐을 나타낸다. 상기 일반식 [4] 내지 일반식 [7]에 있어서, R은 탄소수 1~10의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 1~10의 직쇄상 혹은 분기상의 적어도 말단부에 중합성 이중 결합을 가지는 알케닐기, 탄소수 3~20의 지환식 유기기, 탄소수 3~20의 지환식 유기기와 직쇄상의 알킬렌기로 이루어지는 유기기, 탄소수 3~30의 단환식 혹은 다환식 락톤, 혹은 탄소수 6~20의 아릴기를 나타낸다(여기서, 당해 알킬기, 알케닐기, 지환식 유기기, 지환식 유기기와 직쇄상의 알킬렌기로 이루어지는 유기기, 단환식 혹은 다환식 락톤 및 아릴기 상의 수소 원자의 일부 또는 전부는 불소, 하이드록실기, 하이드록시카르보닐기, 탄소수 1~6의 직쇄상, 분기상 혹은 고리형의 알콕시기로 치환되어 있어도 된다. 또, 당해 알킬기, 알케닐기, 지환식 유기기 혹은 지환식 유기기와 직쇄상의 알킬렌기로 이루어지는 유기기를 구성하는 동일 탄소 상의 2개의 수소 원자는 1개의 산소 원자로 치환되어 케토기가 되어 있어도 된다. 또한, 당해 알킬기 상의 수소 원자 중 1개는, 2-아크릴로일옥시기, 2-메타크릴로일옥시기 혹은 2-트리플루오로메타크릴로일옥시기로 치환되어 있어도 된다.). 상기 일반식 [5] 및 일반식 [8]에 있어서, Q^+는 하기 일반식 (a) 혹은 하기 일반식 (b)로 나타내지는 술포늄카티온, 또는 하기 일반식 (c)로 나타내지는 요오드늄카티온을 나타낸다.

[화학식 87]



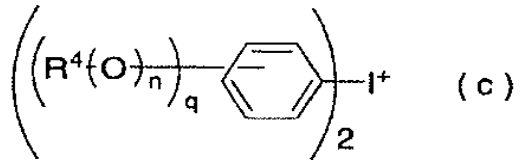
상기 일반식 (a)에 있어서, R^1, R^2 및 R^3은 서로 독립적으로 치환 혹은 비치환의 탄소수 1~10의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기, 알케닐기 또는 옥소알킬기, 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 6~18의 아릴기, 아랄킬기 또는 아릴옥소알킬기를 나타내거나, 혹은 R^1, R^2 및 R^3 중 어느 2개 이상이 서로 결합하여 식 중의 유황 원자와 함께 고리를 형성해도 된다.

[화학식 88]



상기 일반식 (b)에 있어서, R^4는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 고리형의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 6~14의 아릴기를 나타낸다. m은 1~5의 정수, n은 0(영) 또는 1을 나타낸다.

[화학식 89]



(c)

상기 일반식 (c)에 있어서, R^4는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 고리형의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 6~14의 아릴기를 나타낸다. q는 0(영)~5의 정수, n은 0(영) 또는 1을 나타낸다.)

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

일반식 [1] 내지 일반식 [5]에 있어서의 n이 2, 2개의 X가 모두 불소 원자인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

일반식 [1] 내지 일반식 [5]에 있어서의 n이 4, 2개의 X가 모두 불소 원자인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

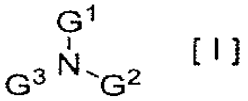
일반식 [1] 내지 일반식 [5]에 있어서의 n이 0, 2개의 X가 모두 수소 원자인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

술핀화 공정에 사용되는 아민이, 하기 일반식 [I]로 나타내지는 아민

[화학식 90]



[I]

(상기 일반식 [I]에 있어서, G^1, G^2 및 G^3은, 서로 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시알킬기, 탄소수 3~12의 시클로알킬기, 치환되어 있어도 되는 페닐기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 7~12의 아랄킬기, 치환되어 있어도 되는 나프틸기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 5~10의 헤테로 방향족기, 또는 G^1, G^2 및 G^3 중 적어도 두개 이상으로 헤테로 원자를 포함해도 되는 고리를 나타낸다)

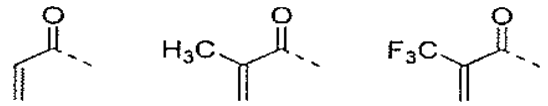
인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 8

제3항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

일반식 [4] 내지 일반식 [7]에 있어서의 R이, 하기 식으로 나타내지는 중합성 이중 결합 함유기 중 어느 하나를 나타내는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

[화학식 91]

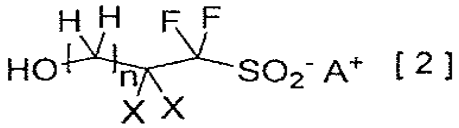


(상기 식 중, 점선은 결합 위치를 나타낸다.)

청구항 9

하기 일반식 [2]

[화학식 92]



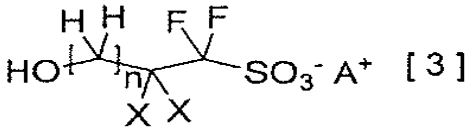
로 나타내지는 하이드록시플루오로알칸술핀산암모늄염.

(상기 일반식 [2]에 있어서, A^+는 암모늄이온을 나타낸다. X는, 서로 독립적으로 수소 원자 혹은 불소 원자를 나타낸다. n은, 0~8의 정수를 나타낸다.)

청구항 10

하기 일반식 [3]

[화학식 93]



으로 나타내지는 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염.

(상기 일반식 [3]에 있어서, A^+는 암모늄이온을 나타낸다. X는, 서로 독립적으로 수소 원자 혹은 불소 원자를 나타낸다. n은, 0~8의 정수를 나타낸다.)

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 반도체 소자 등의 제조 공정에 있어서의 미세 가공 기술, 특히 포토리소그래피에 적합한 화학 증폭 레지스트 재료로서 유용한 광산 발생제를 제조하기 위한 중간체로서 유용한 함불소술폰산염류와 그 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 광산 발생제로서 기능하는 함불소술폰산오늄염류의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 LSI의 고집적화와 고속도화에 수반하여, 패턴 룰의 미세화가 급속하게 진행되고 있다. 그 배경에는 노광 광원의 단파장화가 있고, 예를 들면, 수은등의 i선(365㎚)으로부터 KrF 엑시머 레이저(248㎚)로의 단파장화에 의해 64M비트(가공 치수가 0.25㎛ 이하)의 DRAM(다이나믹·랜덤·액세스·메모리)의 양산이 가능하게 되었다. 또한, 집적도 1G 이상의 DRAM 제조를 실시하기 위하여, ArF 엑시머 레이저(193㎚)를 사용한 리소그래피가 사용

되고 있다.

[0003] 이러한 노광 파장에 적합한 레지스트로서, 「화학 증폭형 레지스트 재료」가 주목을 받고 있다. 이것은, 방사선의 조사(이하, 「노광」이라고 한다.)에 의해 산을 형성하는 감방사선성 산 발생제(이하, 「광산 발생제」라고 한다)를 함유하고, 노광에 의해 발생한 산을 촉매로 하는 반응에 의해, 노광부와 비노광부의 현상액에 대한 용해도를 변화시켜서 패턴을 형성시키는 패턴 형성 재료이다.

[0004] 이러한 화학 증폭형 레지스트 재료에 사용되는 광산 발생제에 관해서도 여러가지 검토가 이루어져 왔다. 종래의 KrF 엑시머 레이저 광을 광원으로 한 화학 증폭형 레지스트 재료에 사용되어 온 알칸 혹은 아렌술폰산을 발생하는 광산 발생제를 상기의 ArF 화학 증폭형 레지스트 재료의 성분으로서 사용한 경우에는, 수지의 산불안정기를 절단하기 위한 산 강도가 충분하지 않아, 해상을 전혀 할 수 없거나, 혹은 저감도로 디바이스 제조에 적합하지 않은 것을 알고 있다.

[0005] 이 때문에, ArF 화학 증폭형 레지스트 재료의 광산 발생제로서는, 산 강도가 높은 퍼플루오로알칸술폰산을 발생하는 것이 일반적으로 사용되고 있지만 퍼플루오로옥탄술폰산, 혹은 그 유도체는, 그 이니셜을 취해 PFOS로서 알려져 있고, C-F 결합에 유래하는 안정성(비분해성)이나 소수성, 친유성에 유래하는 생태 농축성, 축적성이 문제가 되고 있다. 또한, 탄소수 5 이상의 퍼플루오로알칸술폰산, 혹은 그 유도체도 상기 문제가 제기되고 있다.

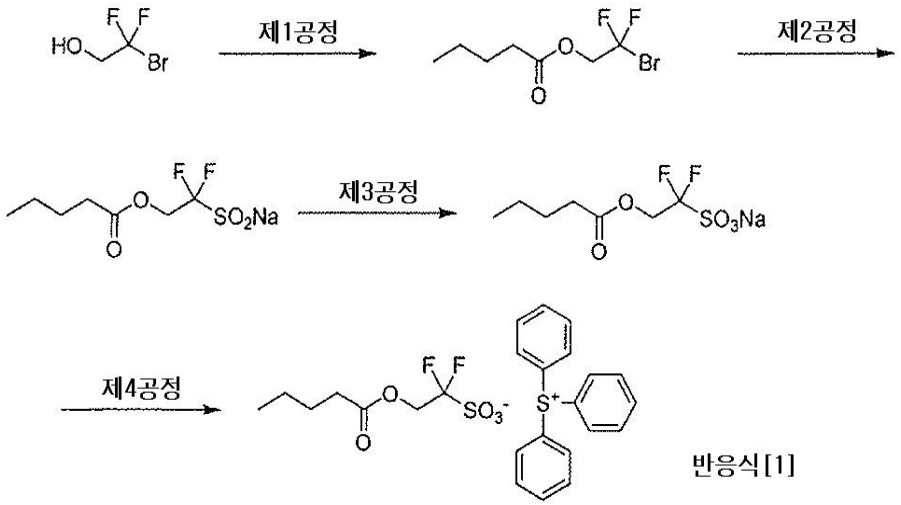
[0006] 이러한 PFOS에 관한 문제에 대처하기 위하여, 각처에서 불소의 치환율을 낮춘 부분 불소 치환 알칸술폰산의 개발이 행하여지고 있다. 예를 들면, 트리페닐술포늄 메톡시카르보닐디플루오로메탄술포네이트(특허문헌 1), (4-메틸페닐)디페닐술포닐 t-부톡시카르보닐디플루오로메탄술포네이트(특허문헌 2) 혹은 트리페닐술포늄(아다만탄-1-일메틸)옥시카르보닐디플루오로메탄술포네이트(특허문헌 3) 등의 알콕시카르보닐플루오로메탄술폰산오늄염이 산 발생제로서 개발되어 왔다.

[0007] 한편으로, 상기 서술한 알콕시카르보닐디플루오로메탄술폰산오늄염과는 에스테르 결합이 반대가 된, 알킬카르보닐옥시알칸술폰산오늄염의 일종인, 트리페닐술포늄 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-벤조일옥시프로판-1-술포네이트 등도 개발되어 왔다(특허문헌 4).

[0008] 본 출원인은, 특허문헌 4의 산 발생제보다 불소의 수가 3개 적고, 즉 환경에 대한 악영향이 더 적다고 생각되는, 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오로에탄술폰산오늄염을 발견하여, 이 물질이, 최소한의 불소 원자 수에 의해 강한 산성도를 가지는 산 발생제로서 기능하고, 용제나 수지에 대한 상용성이 우수하며, 레지스트용 산 발생제로서, 유용하다는 지식도 얻고 있다(특허문헌 5).

[0009] 여기서, 특허문헌 5의 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오로에탄술폰산오늄염을 합성하는 방법으로서는, 하기의 반응식 [1]

[0010] [화학식 1]



반응식 [1]

[0011]

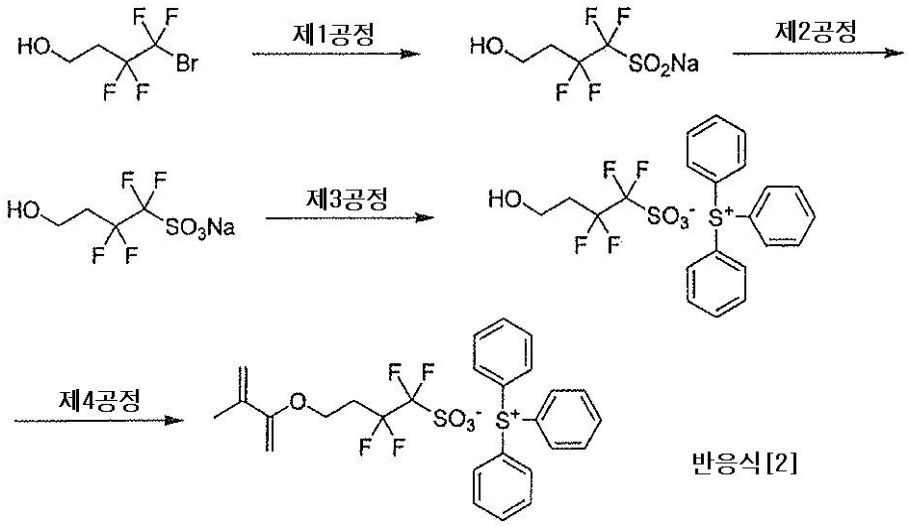
[0012] 로 나타내지는 바와 같은 반응 경로가 개시되어 있다. 즉, 브로모디플루오로에탄올을, 카르본산염화물과 반응시켜서 대응하는 에스테르를 얻는 제1 공정, 얻어진 에스테르를 술핀화제를 사용해 술핀화하여, 술핀산금속염을 얻는 제2 공정, 이어서 얻어진 상기 술핀산금속염을, 산화제를 사용해 산화하여, 술폰산금속염을 얻는 제3 공정, 또한, 얻어진 상기 술폰산금속염을, 1가의 오늄염과 반응시켜서, 술폰산오늄염을 얻는 제4 공정을 구비하

는 경로이다.

[0013] 또한, 본 출원인들은, 동일한 알킬카르보닐옥시알칸술폰산오늄염이기는 하지만, 특허문헌 4의 산 발생제보다 불소의 수가 1개 적고, 즉 환경에 대한 악영향이 적다고 생각되는, 중합성의 테트라플루오로알칸술폰산오늄염을 발견하였다(특허문헌 6).

[0014] 여기서, 특허문헌 6의 중합성 테트라플루오로알칸술폰산오늄염을 합성하는 방법으로서는, 하기의 반응식 [2]

[0015] [화학식 2]



반응식[2]

[0016]

[0017] 로 나타내지는 바와 같은 반응 경로가 개시되어 있다. 즉, 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부탄-1-올을, 술핀화제를 사용해 술핀화하여, 술핀산금속염을 얻는 제1 공정, 얻어진 상기 술핀산금속염을, 산화제를 사용해 산화하여, 술폰산금속염을 얻는 제2 공정, 또한, 얻어진 상기 술폰산금속염을, 1가의 오늄염과 반응시켜, 술폰산오늄염을 얻는 제3 공정, 및 얻어진 상기 술폰산오늄염을, 알킬아크릴산할라이드, 또는 알킬아크릴산무수물과 반응시켜, 목적인 중합성 술폰산오늄염을 얻는 제4 공정을 구비하는 경로이다.

[0018] 또, 동일한 테트라플루오로알칸술폰산오늄염은 다른 문헌에도 개시되어 있다(특허문헌 7). 당해 문헌에 있어서는, 1,4-디브로모-1,1,2,2-테트라플루오로부탄을 출발 원료로 사용하고, 카르본산나트륨이나 카르본산암모늄 등의 카르본산염을 사용한 선택적인 치환 반응으로부터, 지방족 혹은 방향족 카르본산 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부틸에스테르로 유도하고, 그 후는 특허문헌 6과 마찬가지로, 당해 에스테르를 탄산수소나트륨 등의 염기 존재 하에서, 용제로서 물, 아세토니트릴 또는 그 혼합물 중에서 아디티온산나트륨 등의 술핀산화제와 반응시켜서 4-아실옥시-1,1,2,2-테트라플루오로부탄술핀산염으로 한 후, 정법에 의해 텅스텐산나트륨 등의 존재 하에서, 용제로서 수중에서 과산화수소수 등의 산화제로 산화함으로써 합성하는 방법이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0019] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 제2004-117959호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 제2002-214774호

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 제2004-4561호

(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 제2007-145797호

(특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 제2009-7327호

(특허문헌 0006) 국제공개 제2008/056795호 팜플렛

(특허문헌 0007) 일본 공개특허공보 제2008-7410호

발명의 내용

[0020] 불소의 수가 2개 이상인 플루오로알칸술폰산오늄염을 제조하기 위한, 특허문헌 5 기재의 상기 반응식 [1]의 방법에 있어서, 제2 공정의 술핀화의 반응은 매우 곤란하고, 반응의 완료까지 수십 시간이나 장시간을 필요로 할 뿐만 아니라, 도중에 반응이 진행되지 않게 되기 때문에, 염기나 술핀화제를 가해야 한다. 아세토니트릴과 물의 조합과 같이, 반응액을 2층(유기층과 수층)으로 분리시킬 수 있는 경우에는, 반응의 도중에 반응액으로부터 수층을 분리하고, 다시 물과 술핀화제를 가하지 않으면, 반응을 완결시킬 수 없다. 또, 반응의 수율이 매우 낮기 때문에, 순도도 낮다.

[0021] 또, 술핀화 공정에 이어지는 산화 공정에 있어서, 얻어지는 술폰산나트륨염의 순도는 낮다.

[0022] 또한, 특허문헌 5에는, 중합성 이중 결합을 가지는 아실기의 예가 기재되어 있지 않다.

[0023] 특허문헌 6 기재의 상기 반응식 [1]의 방법에 있어서도, 제1 공정의 술핀화 공정과 제2 공정의 산화 공정으로, 얻어지는 목적물의 순도가 낮다(80% 및 78%). 또, 수율은 순도를 고려하지 않고 얻어진 목적물의 중량으로부터 각각 77% 및 88%로 산출하고 있지만, 순도를 고려하면 각각 62% 및 69%이고, 반드시 높지는 않다. 또한, 불순물의 대부분은, 최종 제품의 광산 발생제 중에 잔존하는 것이 부적절한, 나트륨염이다.

[0024] 또, 특허문헌 6 기재의 상기 반응식 [1]의 방법에 있어서는 제3 공정에서 오늄염 교환을 행하여, 감광성의 화합물을 생성시키고 있기 때문에, 제3 및 제4 공정의 두 공정을 차광 조건 하에서 실시해야 하여, 설비적인 부하가 크다. 그러나, 제3 공정에서 먼저 에스테르화를 행할 수는 없는 것이, 특허문헌 6 중에 기재되어 있다.

[0025] 이러한 문제가 생기는 주된 원인으로서, 목적물인 술핀산금속염 및 술폰산금속염이 물에 녹기 쉬워, 유기용제에 녹기 어렵다는 점을 들 수 있다. 특허문헌 5의 경우도 특허문헌 6의 경우도, 술핀화 공정에 있어서 아세토니트릴을 추출 용매로 사용하고 있다. 이것은, 다른 비수용성의 유기용매로는 충분히 목적의 술핀산금속염을 용해 혹은 추출하는 것이 곤란하기 때문이다. 그러나, 목적의 술핀산금속염에 수용성이 있기 때문에, 추출물의 회수율이 그다지 높지 않다. 결과적으로 목적물의 수율을 낮춘다. 또, 아세토니트릴층에도 물이 용해되어, 수용성의 무기 불순물의 혼입을 초래한다. 또한, 산화 공정에 있어서는 반응 용제로 물을 사용한 후, 그 물을 증류하여 제거하고 있다. 이 경우, 생성된 불순물 중, 불휘발성 물질이 특히 문제가 되고, 나트륨염 등의 금속염을 제거할 수 없다.

[0026] 특허문헌 7의 방법에 있어서도, 수율이 반드시 높지는 않기 때문에, 유사한 문제가 존재한다.

[0027] 이와 같이, 플루오로알칸술폰산오늄염의 제조에는 몇 가지 지장이 존재한다. 따라서, 플루오로알칸술폰산오늄염 골격을, 저렴하고 용이하게 제조할 수 있는 공업적인 제조 방법의 확립이 요망되고 있었다.

[0028] 상기한 바와 같이, 본 발명의 과제는, 화학 증폭형 레지스트 재료에 사용되는 광산 발생제 등으로서 유용한, 플루오로알칸술폰산염류를 저렴하고 용이하게 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0029] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토를 거듭하였다. 그 결과, 발명자들은 상기 플루오로알칸술폰산오늄염의 제조에 유용하고, 종래의 방법에 비해 대량 규모로의 합성에 특히 유리한 신규 반응 루트를 발견하였다.

[0030] 본원 발명은, 다음에 나타내지는 바와 같은 [양태 1]~[양태 3]을 포함한다.

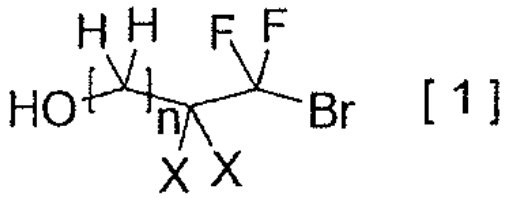
[0031] [양태 1]

[0032] 먼저, 본원 발명 전체에 공통되는 원료 화합물이 되는 하이드록시플루오로알칸술핀산암모늄염의 합성 방법에 대하여, 검토를 행하였다.

[0033] 지금까지, 말단 브로모디플루오로알킬기를 술핀화하고, 말단 디플루오로알킬술핀산염을 얻기 위해서는, 일반적으로, N,N-디메틸포름아미드(DMF)나 아세토니트릴, 메탄올 등의 극성 용매와 물의 혼합 용매 중, 아디티온산나트륨을 술핀화제로서 사용하는 방법이 채용되어 왔다. 이 경우, 술핀화체는, 술핀산나트륨염으로서 얻어진다. (예를 들면, Journal of Fluorine Chemistry, 67권, 233쪽~234쪽, 1994년).

[0034] 본원 발명에서 사용되는 원료 화합물인, 하기 일반식 [1]

[0035] [화학식 3]



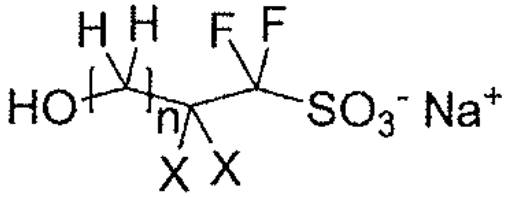
[1]

[0036]

[0037] (상기 일반식 [1]에 있어서, X는, 서로 독립적으로 수소 원자 혹은 불소 원자를 나타낸다. n은, 0~8의 정수를 나타낸다)

[0038] 로 나타내지는 브로모플루오로알코올의 경우에도, DMF나 아세토니트릴, 메탄올 등의 극성 용매와 물의 혼합 용매 중, 아디티온산나트륨을 사용함으로써, 대응하는, 하기 일반식 [13]

[0039] [화학식 4]



[9]

[0040]

[0041] (상기 일반식 [9]에 있어서, X는, 서로 독립적으로 수소 원자 혹은 불소 원자를 나타낸다. n은, 0~8의 정수를 나타낸다)

[0042] 으로 나타내지는 술핀산나트륨염이 얻어질 것이다.

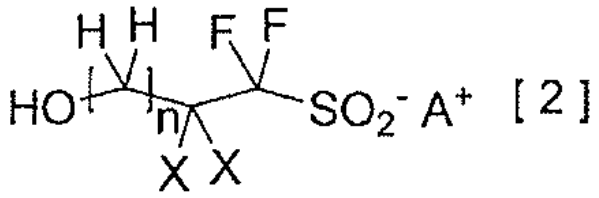
[0043] 그러나, 일반식 [1]에 있어서, n이 2, 2개의 X가 모두 불소 원자인 경우(즉, 특허문헌 6의 경우)에는, 술핀산나트륨염의 수율 및 순도가 반드시 높지는 않다. 반응 시간도 10시간 이상으로, 장시간에 걸친다.

[0044] 또한, 일반식 [1]에 있어서, n이 0, 2개의 X가 모두 수소 원자인 경우에는, 목적으로 하는 술핀산나트륨염의 수율 및 순도가 매우 낮다(비교예 1 참조).

[0045] 또, 본 반응에서는 원료인 카르본산브로모플루오로알킬에스테르로부터 탈리한 브롬이, 아마도 아디티온산나트륨의 나트륨에 의해 취화나트륨으로 변환되어 시스템 내에 존재하지만, 이것을 제거하지 않고 농축하여, 목적의 술핀산나트륨염과 분리하지 않은 채 다음 공정인 산화 공정에 회부하면, 부생성물이 생성되는 경우가 있는 등, 많은 문제가 있었다.

[0046] 그래서, 본 발명자는, 예의 검토한 결과, 술핀화 반응시, 술핀화제와 함께 브로모디플루오로알코올의 당량 이상의 아민을 첨가해 두면, 나트륨염이 아니라, 대략 암모늄염만이 얻어지는 것을 발견하였다. 당해 암모늄염은 하기 일반식 [2]

[0047] [화학식 5]



[2]

[0048]

[0049] (상기 일반식 [2]에 있어서, A^+는 암모늄이온을 나타낸다. X는, 서로 독립적으로 수소 원자 혹은 불소 원자를 나타낸다. n은, 0~8의 정수를 나타낸다)

[0050] 로 나타내진다. 이 술핀산암모늄염은 친유성이 높고 친수성이 낮다. 따라서 무기염을 포함하는 반응 후의 미정제품을, 적절한 유기용제에 용해하고, 불용분을 여과 분리하는 등의 방법에 의해, 무기염을 포함하는 수용성의 불순물을 제거하여, 고순도의 술핀산암모늄염으로 정제할 수 있다는 지식을 발견하였다. 그리고, 그 후의 「산화 공정」에서 생기는 부생성물(술핀화 반응의 기질(基質)인, 일반식 [1]로 나타내지는 카르본산브로모플루오로알킬에스테르 : 술핀화 공정에서 소실되나, 산화 공정으로 다시 생성된다)의 생성을 특히 억제할 수 있다는 지식을 얻었다(비교예 3 참조).

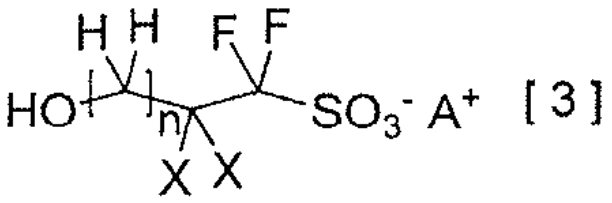
[0051] 또한, 놀랍게도, 당해 아민을 공존시킴으로써, 술핀화 반응이 크게 가속되어, 단시간에 완결된다는 사실도 발견하였다.

[0052] 이와 같이, 본 발명자들은, 레지스트용 광산 발생제 제조 중간체로서, 혹은 연료전지용 고체 고분자 전해질 제조 중간체로서 유용한, 하이드록시플루오로알칸술핀산염의 대량 규모의 제조에 적합한 제조법 및 정제법을 발견하였다.

[0053] [양태 2]

[0054] 상기 [양태 1]의 방법(이것을 「제1 공정」이라고도 한다)으로 얻은 일반식 [2]로 나타내지는 하이드록시플루오로알칸술핀산암모늄염을, 제2 공정인 산화 공정에 회부함으로써 일반식 [3]

[0055] [화학식 6]



[3]

[0056]

[0057] (상기 일반식 [3]에 있어서, A^+는 암모늄이온을 나타낸다. X는, 서로 독립적으로 수소 원자 혹은 불소 원자를 나타낸다. n은, 0~8의 정수를 나타낸다)

[0058] 으로 나타내지는 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염을 얻을 수 있다는 것을 발견하였다.

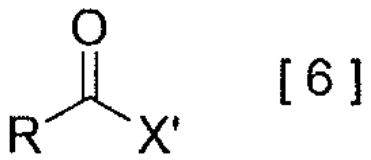
[0059] 이 술폰산암모늄염은, 상기 술핀산암모늄염과 마찬가지로, 친유성이 높고 친수성이 낮다. 따라서 무기염을 포함하는 반응 후의 미정제품을, 적절한 유기용제에 용해하고, 불용분을 여과 분리하는 등의 방법에 의해, 무기염을 포함하는 수용성의 불순물을 제거하여, 고순도의 술폰산암모늄염으로 정제할 수 있다는 지식을 발견하였다.

[0060] 이와 같이, 본 발명자들은, 레지스트용 광산 발생제 제조 중간체로서, 혹은 연료전지용 고체 고분자 전해질 제조 중간체로서 유용한, 하이드록시플루오로알칸술폰산염의 대량 규모의 제조에 적합한 제조법 및 정제법을 발견하였다.

[0061] [양태 3]

[0062] 상기 [양태 2]에서 얻어진 일반식 [3]으로 나타내지는 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염을, 일반식 [6]

[0063] [화학식 7]



[6]

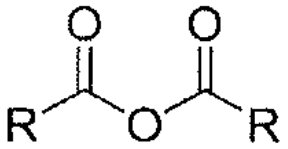
[0064]

[0065] (상기 일반식 [6]에 있어서, X' 는 하이드록실기 혹은 할로겐을 나타낸다. R은 탄소수 1~10의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 1~10의 직쇄상 혹은 분기상의 적어도 말단부에 중합성 이중 결합을 가지는 알케닐기, 탄소수 3~20의 지환식 유기기, 탄소수 3~20의 지환식 유기기와 직쇄상의 알킬렌기로 이루어지는 유기기, 탄소수 3~30의 단환식 혹은 다환식 락톤, 혹은 탄소수 6~20의 아릴기를 나타낸다.(여기서, 당해 알킬기,

알케닐기, 지환식 유기기, 지환식 유기기와 직쇄상의 알킬렌기로 이루어지는 유기기, 단환식 혹은 다환식 락톤 및 아릴기 상의 수소 원자의 일부 또는 전부는 불소, 하이드록실기, 하이드록시카르보닐기, 탄소수 1~6의 직쇄상, 분기상 혹은 고리형의 알콕시기로 치환되어 있어도 된다. 또, 당해 알킬기, 알케닐기, 지환식 유기기 혹은 지환식 유기기와 직쇄상의 알킬렌기로 이루어지는 유기기를 구성하는 동일 탄소 상의 2개의 수소 원자는 1개의 산소 원자로 치환되어 케토기가 되어 있어도 된다. 또한, 당해 알킬기 상의 수소 원자 중 1개는, 2-아크릴로일옥시기 혹은 2-메타크릴로일옥시기로 치환되어 있어도 된다.))

[0066] 혹은 일반식 [7]

[0067] [화학식 8]



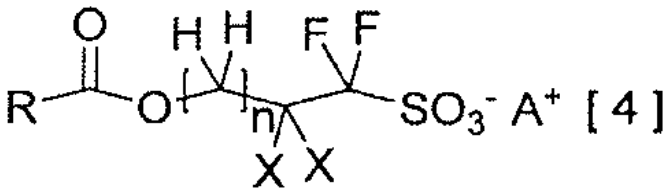
[7]

[0068]

[0069] (상기 일반식 [7]에 있어서, R은 일반식 [6]에 있어서의 R과 동일한 의미이다.)

[0070] 로 나타내지는 카르본산 유도체와 반응시켜서, 일반식 [4]

[0071] [화학식 9]



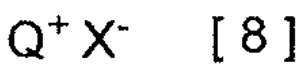
[4]

[0072]

[0073] (상기 일반식 [4]에 있어서, A^+는 암모늄이온을 나타낸다. X는, 서로 독립적으로 수소 원자 혹은 불소 원자를 나타낸다. n은, 0~8의 정수를 나타낸다. R은 일반식 [6]에 있어서의 R과 동일한 의미이다.)

[0074] 로 나타내지는 플루오로알칸술폰산암모늄염을 얻고, 또한, 일반식 [8]로 나타내지는 1가의 오늄염

[0075] [화학식 10]

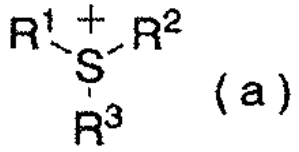


[8]

[0076]

[0077] (상기 일반식 [8]에 있어서, X^-는 1가의 아니온을 나타낸다. Q^+는 하기 일반식 (a) 혹은 하기 일반식 (b)로 나타내지는 술포늄카티온, 또는 하기 일반식 (c)로 나타내지는 요오드늄카티온을 나타낸다.

[0078] [화학식 11]



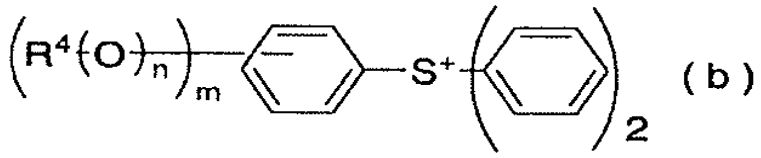
(a)

[0079]

[0080] 상기 일반식 (a)에 있어서, R^1, R^2 및 R^3은 서로 독립적으로 치환 혹은 비치환의 탄소수 1~10의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기, 알케닐기 또는 옥소알킬기, 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 6~18의 아릴기, 아랄킬기 또는 아

릴옥소알킬기를 나타내거나, 혹은 R^1, R^2 및 R^3 중 어느 2개 이상이 서로 결합하여 식 중의 유황 원자와 함께 고리를 형성해도 된다.

[0081] [화학식 12]

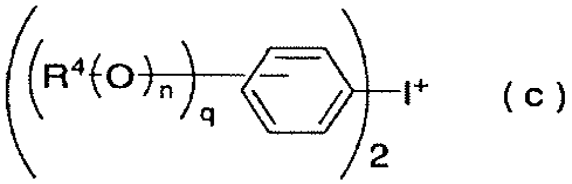


(b)

[0082]

[0083] 상기 일반식 (b)에 있어서, R^4는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 고리형의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 6~14의 아릴기를 나타낸다. m은 1~5의 정수, n은 0(영) 또는 1을 나타낸다.

[0084] [화학식 13]



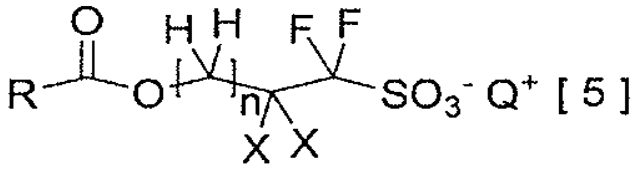
(c)

[0085]

[0086] 상기 일반식 (c)에 있어서, R^4는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 고리형의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 6~14의 아릴기를 나타낸다. q는 0(영)~5의 정수, n은 0(영) 또는 1을 나타낸다.)

[0087] 을 사용하여 오늄염 교환함으로써, 레지스트용 광산 발생제 등으로서 유용한, 일반식 [5]

[0088] [화학식 14]



[5]

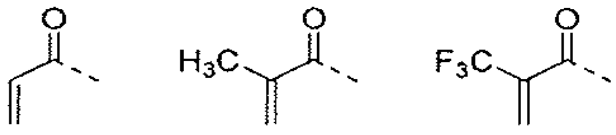
[0089]

[0090] 로 나타내지는 플루오로알칸술폰산오늄염이 얻어지는 것을 발견하였다.

[0091] 즉, 이 [양태 3]의 방법에 의해, 화학 증폭형 레지스트 재료에 사용되는 광산 발생제로서 유용한, 플루오로알칸술폰산오늄염을 합성할 수 있게 되었다.

[0092] 여기서, 식 [5]로 나타내지는 플루오로알칸술폰산오늄염의 치환기 R로서, 「그 구조 내에 비공역 불포화 부위(이중 결합 또는 삼중 결합)를 가지는 것」도 포함되는 점이 중요하다. 그러한 치환기 R로서는, 하기 식으로 나타내지는 중합성 이중 결합 함유기

[0093] [화학식 15]



[0094]

[0095] 를 예시할 수 있다.

[0096] 상기 서술한, 특허문헌 5(일본 공개특허공보 제2009-7327호)의 방법은 유용하지만, 플루오로알칸술폰산오늄염의 아실옥시부에 비공역 불포화 부위를 가지는 화합물에는 적용할 수 없다(비교예 2).

[0097] 즉, 이 [양태 3]은, 화학 증폭형 레지스트 재료에 사용되는 광산 발생제로서 유용한, 플루오로알칸술폰산오늄염 중, 치환기 R로서, 그 구조 내에 비공역 불포화 부위를 가지는 것에 대하여 특히 유용하다.

[0098] 특히, 치환기의 말단에 비공역 불포화 부위를 가지는 것, 즉 (ω-알케닐카르보닐옥시)플루오로알칸술폰산오늄염은, 예를 들면, 국제공개 제2006/121096호 팜플렛에 개시되어 있는 바와 같이, 다른 모노머와 공중합시킴으로써, 레지스트 수지 중에 고정시킬 수 있어, 「레지스트 수지 담지형 광산 발생제」로서 사용하는 것이 가능하다. 이러한 「레지스트 수지 담지형 광산 발생제」는, 고해상도 등의 높은 성능 때문에, 최근 주목을 받고 있는 새로운 타입의 광산 발생제이다. 그러한 의미에서도, 치환기의 말단에 비공역 불포화 부위를 가지는(ω-알케닐카르보닐옥시) 플루오로알칸술폰산오늄염은 매우 유용하다.

[0099] 또, 이 양태 3의 또 하나의 특징은, 먼저 에스테르화를 행하고, 나중에 오늄염 교환을 행한다는, 그 순서이다. 상기 서술한 특허문헌 6(국제공개 제2008/056795호 팜플렛)의 방법에서는, 먼저 오늄염 교환을 행하고, 이어서 에스테르화를 행하고 있기 때문에, 차광 조건 하에서의 공정이 길어, 설비적으로 부하가 크다(차광 조건이라는 특수한 조건 하에 설치하는 설비는 적으면 적을수록 바람직하다. 공정이 길어질수록 많은 설비를 차광 조건 하에 설치해야 하게 된다). 그러나, 특허문헌 6의 방법에서는, 먼저 에스테르화를 행하고, 나중에 오늄염 교환을 행할 수 없다.

[0100] 이상과 같이, [양태 1]~[양태 3]을 가려 사용함으로써, 레지스트 재료에 사용되는 산 발생제의 중간체, 혹은 연료전지용 전해질 중간체로서 유용한, 플루오로알칸술폰산염류, 나아가서는 광산 발생제로서 유용한 플루오로알칸술폰산오늄염류를, 폭넓은 치환기의 화합물에 대하여 제조할 수 있게 되어, 본 발명의 완성에 이르렀다.

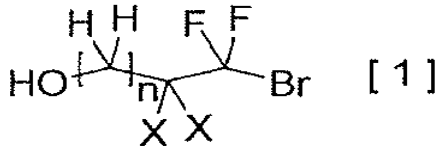
[0101] 본 발명의 반응에서는, 필요한 원료는 모두 저렴하고, 각 단계 모두 조작은 간편하여, 조작 상의 부담도 적게 실시할 수 있기 때문에, 목적으로 하는 플루오로알칸술폰산염류를 공업적 규모로 제조하는데 있어서, 종래의 수단보다 훨씬 유리하다.

[0102] 즉 본 발명은, [발명 1]~[발명 10]을 포함한다.

[0103] [발명 1]

[0104] 하기 일반식 [1]

[0105] [화학식 16]

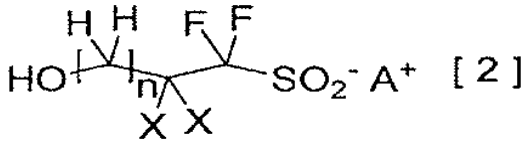


[1]

[0106]

[0107] 로 나타내지는 브로모플루오로알코올을, 아민의 존재 하에서, 술핀화제와 반응시키는 것에 의한, 일반식 [2]

[0108] [화학식 17]



[2]

[0109]

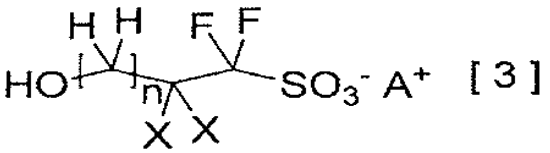
[0110] 로 나타내지는 하이드록시플루오로알칸술핀산암모늄염의 제조 방법.

[0111] (상기 일반식 [1] 및 일반식 [2]에 있어서, A^+는 암모늄이온을 나타낸다. X는, 서로 독립적으로 수소 원자 혹은 불소 원자를 나타낸다. n은, 0~8의 정수를 나타낸다.)

[0112] [발명 2]

[0113] 하기의 2 공정을 포함하는 것에 의한 일반식 [3]

[0114] [화학식 18]

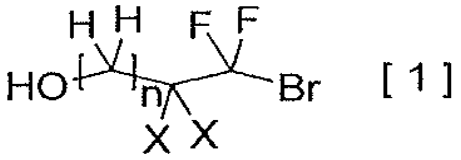


[0115]

[0116] 으로 나타내지는 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염의 제조 방법.

[0117] 제1 공정(술핀화 공정) : 하기 일반식 [1]

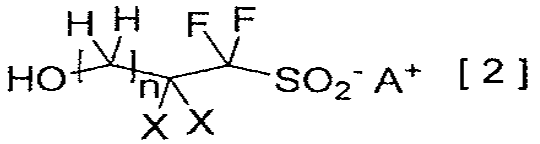
[0118] [화학식 19]



[0119]

[0120] 로 나타내지는 브로모플루오로알코올을, 아민의 존재 하에서, 술핀화제와 반응시켜, 일반식 [2]

[0121] [화학식 20]



[0122]

[0123] 로 나타내지는 하이드록시플루오로알칸술핀산암모늄염을 얻는 공정.

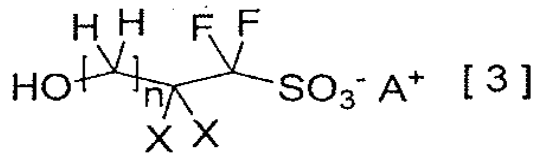
[0124] 제2 공정(산화 공정) : 제1 공정(술핀화 공정)으로 얻어진, 일반식 [2]로 나타내지는 하이드록시플루오로알칸술핀산암모늄염을 산화제와 반응시켜, 일반식 [3]으로 나타내지는 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염을 얻는 공정.

[0125] (상기 일반식 [1] 내지 일반식 [3]에 있어서, A^+는 암모늄이온을 나타낸다. X는, 서로 독립적으로 수소 원자 혹은 불소 원자를 나타낸다. n은, 0~8의 정수를 나타낸다.)

[0126] [발명 3]

[0127] 발명 2의 방법으로 얻어진 일반식 [3]

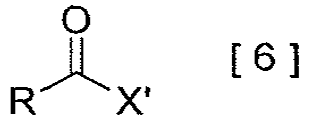
[0128] [화학식 21]



[0129]

[0130] 으로 나타내지는 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염을, 일반식 [6]

[0131] [화학식 22]

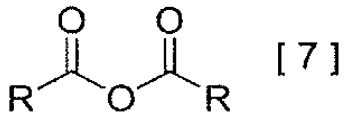


[6]

[0132]

[0133] 혹은 일반식 [7]

[0134] [화학식 23]

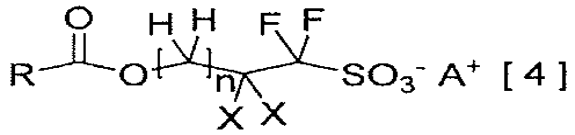


[7]

[0135]

[0136] 로 나타내지는 카르본산 유도체와 반응시켜서, 일반식 [4]

[0137] [화학식 24]



[4]

[0138]

[0139] 로 나타내지는 플루오로알칸술폰산암모늄염을 얻고[제3 공정(에스테르화 공정)], 또한, 일반식 [8]로 나타내지는 1가의 오늄염

[0140] [화학식 25]

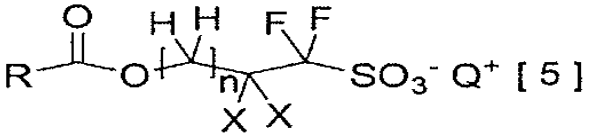


[8]

[0141]

[0142] 을 사용하여 오늄염 교환하는[제4 공정(오늄염 교환 공정)] 것을 특징으로 하는, 일반식 [5]

[0143] [화학식 26]



[5]

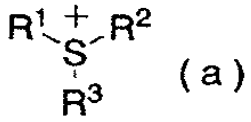
[0144]

[0145] 로 나타내지는 플루오로알칸술폰산오늄염의 제조 방법.

[0146] (상기 일반식 [3] 및 일반식 [4]에 있어서, A^+는 암모늄이온을 나타낸다. 상기 일반식 [3] 내지 일반식 [5]에 있어서, X는, 서로 독립적으로 수소 원자 혹은 불소 원자를 나타낸다. n은, 0~8의 정수를 나타낸다. 상기 일반식 [6]에 있어서, X' 는 하이드록실기 혹은 할로겐을 나타낸다. 상기 일반식 [4] 내지 일반식 [7]에 있어서, R은 탄소수 1~10의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 1~10의 직쇄상 혹은 분기상의 적어도 말단부에 중합성 이중 결합을 가지는 알케닐기, 탄소수 3~20의 지환식 유기기, 탄소수 3~20의 지환식 유기기와 직쇄상의 알킬렌기로 이루어지는 유기기, 탄소수 3~30의 단환식 혹은 다환식 락톤, 혹은 탄소수 6~20의 아릴기를 나타낸다(여기서, 당해 알킬기, 알케닐기, 지환식 유기기, 지환식 유기기와 직쇄상의 알킬렌기로 이루어지는 유기기, 단환식 혹은 다환식 락톤 및 아릴기 상의 수소 원자의 일부 또는 전부는 불소, 하이드록실기, 하이드록시카르보닐기, 탄소수 1~6의 직쇄상, 분기상 혹은 고리형의 알콕시기로 치환되어 있어도 된다. 또, 당해 알킬기, 알케닐기, 지환식 유기기 혹은 지환식 유기기와 직쇄상의 알킬렌기로 이루어지는 유기기를 구성하는 동일 탄소 상의 2개의 수소 원자는 1개의 산소 원자로 치환되어 케토기가 되어 있어도 된다. 또한, 당해 알킬기 상의 수소 원자 중 1개는, 2-아크릴로일옥시기, 2-메타크릴로일옥시기 혹은 2-트리플루오로메타크릴로일옥시기로 치환되어 있어

도 된다.). 상기 일반식 [5] 및 일반식 [8]에 있어서, Q^+는 하기 일반식 (a) 혹은 하기 일반식 (b)로 나타내지는 술포늄카티온, 또는 하기 일반식 (c)로 나타내지는 요오드늄카티온을 나타낸다.

[0147] [화학식 27]

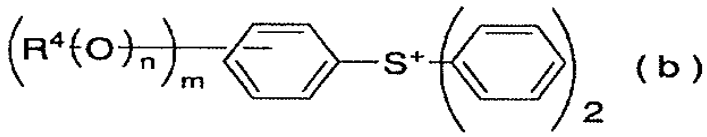


(a)

[0148]

[0149] 상기 일반식 (a)에 있어서, R^1, R^2 및 R^3은 서로 독립적으로 치환 혹은 비치환의 탄소수 1~10의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기, 알케닐기 또는 옥소알킬기, 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 6~18의 아릴기, 아랄킬기 또는 아릴옥소알킬기를 나타내거나, 혹은 R^1, R^2 및 R^3 중 어느 2개 이상이 서로 결합하여 식 중의 유황 원자와 함께 고리를 형성해도 된다.

[0150] [화학식 28]

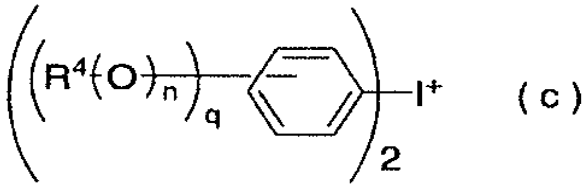


(b)

[0151]

[0152] 상기 일반식 (b)에 있어서, R^4는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 고리형의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 6~14의 아릴기를 나타낸다. m은 1~5의 정수, n은 0(영) 또는 1을 나타낸다.

[0153] [화학식 29]



(c)

[0154]

[0155] 상기 일반식 (c)에 있어서, R^4는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 고리형의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 6~14의 아릴기를 나타낸다. q는 0(영)~5의 정수, n은 0(영) 또는 1을 나타낸다.)

[0156] [발명 4]

[0157] 일반식 [1] 내지 일반식 [5]에 있어서의 n이 2, 2개의 X가 모두 불소 원자인 것을 특징으로 하는, 발명 1 내지 발명 3 중 어느 하나에 기재된 방법.

[0158] [발명 5]

[0159] 일반식 [1] 내지 일반식 [5]에 있어서의 n이 4, 2개의 X가 모두 불소 원자인 것을 특징으로 하는, 발명 1 내지 발명 3 중 어느 하나에 기재된 방법.

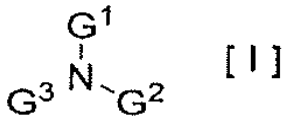
[0160] [발명 6]

[0161] 일반식 [1] 내지 일반식 [5]에 있어서의 n이 0, 2개의 X가 모두 수소 원자인 것을 특징으로 하는, 발명 1 내지 발명 3 중 어느 하나에 기재된 방법.

[0162] [발명 7]

[0163] 술핀화 공정에 사용되는 아민이, 하기 일반식 [I]로 나타내지는 아민

[0164] [화학식 30]



[I]

[0165]

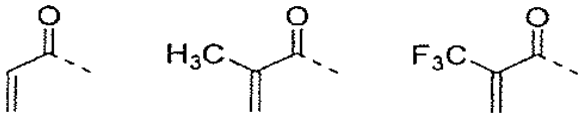
[0166] (상기 일반식 [I]에 있어서, G^1, G^2 및 G^3은, 서로 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시알킬기, 탄소수 3~12의 시클로알킬기, 치환되어 있어도 되는 페닐기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 7~12의 아랄킬기, 치환되어 있어도 되는 나프틸기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 5~10의 헤테로 방향족기, 또는 G^1, G^2 및 G^3 중 적어도 두개 이상으로 헤테로 원자를 포함해도 되는 고리를 나타낸다)

[0167] 인 것을 특징으로 하는, 발명 1 내지 발명 6 중 어느 하나에 기재된 방법.

[0168] [발명 8]

[0169] 일반식 [4] 내지 일반식 [7]에 있어서의 R이, 하기식으로 나타내지는 중합성 이중 결합 함유기 중 어느 하나를 나타내는 것을 특징으로 하는, 발명 3 내지 발명 7 중 어느 하나에 기재된 방법.

[0170] [화학식 31]



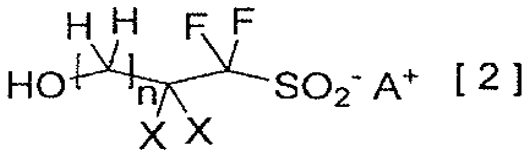
[0171]

[0172] (상기 식 중, 점선은 결합 위치를 나타낸다.)

[0173] [발명 9]

[0174] 하기 일반식 [2]

[0175] [화학식 32]



[2]

[0176]

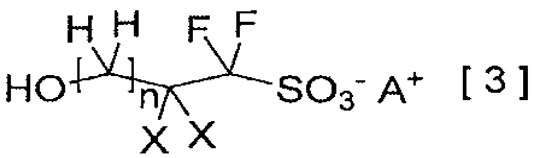
[0177] 로 나타내지는 하이드록시플루오로알칸술핀산암모늄염.

[0178] (상기 일반식 [2]에 있어서, A^+는 암모늄이온을 나타낸다. X는, 서로 독립적으로 수소 원자 혹은 불소 원자를 나타낸다. n은, 0~8의 정수를 나타낸다.)

[0179] [발명 10]

[0180] 하기 일반식 [3]

[0181] [화학식 33]



[3]

[0182]

[0183] 으로 나타내지는 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염.

[0184] (상기 일반식 [3]에 있어서, A^+는 암모늄이온을 나타낸다. X는, 서로 독립적으로 수소 원자 혹은 불소 원자를 나타낸다. n은, 0~8의 정수를 나타낸다.)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

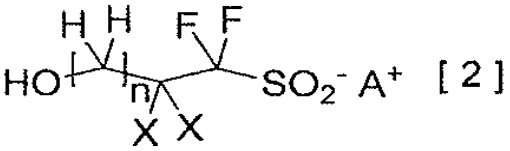
[0185] 본 발명에 의하면, 브로모플루오로알코올을 원료로 사용하여, 반도체 소자 등의 제조 공정에 있어서의 미세 가공 기술, 특히 포토리소그래피에 적합한 화학 증폭 레지스트 재료로서 유용한, 광산 발생제를 제조하기 위한 중간체로서, 혹은 연료전지 등에 사용되는 고체 전해질을 제조하기 위한 중간체로서 유용한 플루오로알칸술폰산염류를 간편하고, 수율 좋게, 공업적 규모로 제조할 수 있다는 효과를 가진다. 또한, 본 발명에 의하면, 광산 발생제로서 기능하는 플루오로알칸술폰산오늄염류를 간편하고, 수율 좋게, 공업적 규모로 제조할 수 있다는 효과를 가진다.

[0186] 이하, 본 발명에 대하여, 더욱 상세하게 설명한다.

[0187] [하이드록시플루오로알칸술핀산암모늄염]

[0188] 본 발명의 하이드록시플루오로알칸술핀산암모늄염은, 하기 일반식 [2]로 나타내진다.

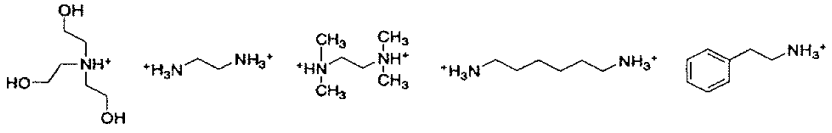
[0189] [화학식 34]



[0190]

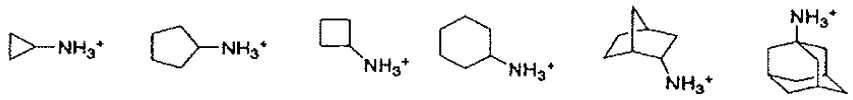
[0191] 상기 일반식 [2]에 있어서, A^+는 암모늄이온을 나타낸다. A^+로 나타내지는 암모늄이온은 구체적으로, 암모늄이온(NH_4^+), 메틸암모늄이온($MeNH_3^+$), 디메틸암모늄이온($Me_2NH_2^+$), 트리메틸암모늄이온(Me_3NH^+), 에틸암모늄이온($EtNH_3^+$), 디에틸암모늄이온($Et_2NH_2^+$), 트리에틸암모늄이온(Et_3NH^+), n-프로필암모늄이온($n\text{-}PrNH_3^+$), 디-n-프로필암모늄이온($n\text{-}Pr_2NH_2^+$), 트리-n-프로필암모늄이온($n\text{-}Pr_3NH^+$), i-프로필암모늄이온($i\text{-}PrNH_3^+$), 디-i-프로필암모늄이온($i\text{-}Pr_2NH_2^+$), 트리-i-프로필암모늄이온(Me_3NH^+), n-부틸암모늄이온($n\text{-}BuNH_3^+$), 디-n-부틸암모늄이온($n\text{-}Bu_2NH_2^+$), 트리-n-부틸암모늄이온($n\text{-}Bu_3NH^+$), sec-부틸암모늄이온($sec\text{-}BuNH_3^+$), 디-sec-부틸암모늄이온($sec\text{-}Bu_2NH_2^+$), 트리-sec-부틸암모늄이온($sec\text{-}Bu_3NH^+$), tert-부틸암모늄이온($t\text{-}BuNH_3^+$), 디-tert-부틸암모늄이온($t\text{-}Bu_2NH_2^+$), 트리-tert-부틸암모늄이온($t\text{-}Bu_3NH^+$), 디이소프로필에틸암모늄($n\text{-}Pr_2EtNH^+$), 페닐암모늄이온($PhNH_3^+$), 디페닐암모늄이온($Ph_2NH_2^+$), 트리페닐암모늄이온(Ph_3NH^+), 테트라메틸암모늄이온(Me_4N^+), 테트라에틸암모늄이온(Et_4N^+), 트리메틸에틸암모늄이온(Me_3EtN^+), 테트라-n-프로필암모늄이온($n\text{-}Pr_4N^+$), 테트라-i-프로필암모늄이온($i\text{-}Pr_4N^+$), 테트라-n-부틸암모늄이온($n\text{-}Bu_4N^+$), 혹은 하기의 구조를 가지는 이온을 예시할 수 있다.

[0192] [화학식 35]



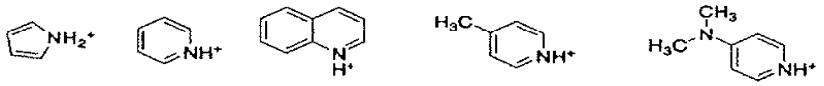
[0193]

[0194] [화학식 36]



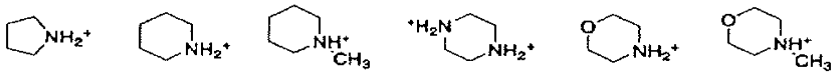
[0195]

[0196] [화학식 37]



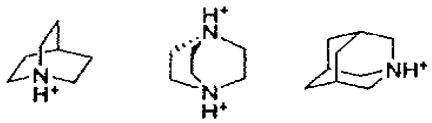
[0197]

[0198] [화학식 38]



[0199]

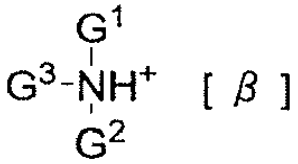
[0200] [화학식 39]



[0201]

[0202] 이것들 중, A^+는, 하기 일반식 [β]로 나타내지는 암모늄이온인 것이 바람직하다.

[0203] [화학식 40]

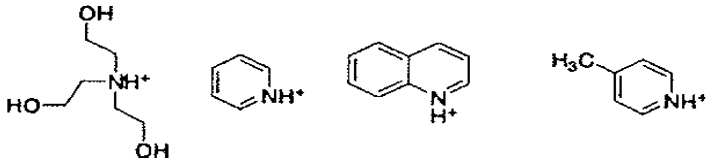


[0204]

[0205] 상기 일반식 [β]에 있어서, G^1, G^2 및 G^3은, 서로 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시알킬기, 탄소수 3~12의 시클로알킬기, 치환되어 있어도 되는 페닐기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 7~12의 아랄킬기, 치환되어 있어도 되는 나프틸기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 5~10의 헤테로 방향족기, 또는 G^1, G^2 및 G^3 중 적어도 두개 이상으로 헤테로 원자를 포함해도 되는 고리를 나타낸다.

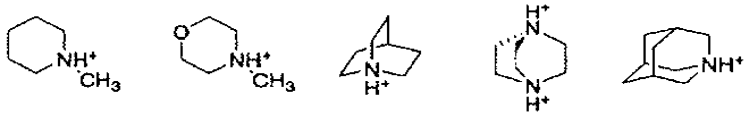
[0206] 구체적으로는, 트리메틸암모늄이온(Me_3NH^+), 트리에틸암모늄이온(Et_3NH^+), 트리-n-프로필암모늄이온($n\text{-}Pr_3NH^+$), 트리-i-프로필암모늄이온(Me_3NH^+), 트리-n-부틸암모늄이온($n\text{-}Bu_3NH^+$), 트리-sec-부틸암모늄이온($sec\text{-}Bu_3NH^+$), 트리-tert-부틸암모늄이온($t\text{-}Bu_3NH^+$), 디이소프로필에틸암모늄($n\text{-}Pr_2EtNH^+$), 트리페닐암모늄이온(Ph_3NH^+), 혹은 하기의 구조를 가지는 이온을 예시할 수 있다.

[0207] [화학식 41]



[0208]

[0209] [화학식 42]

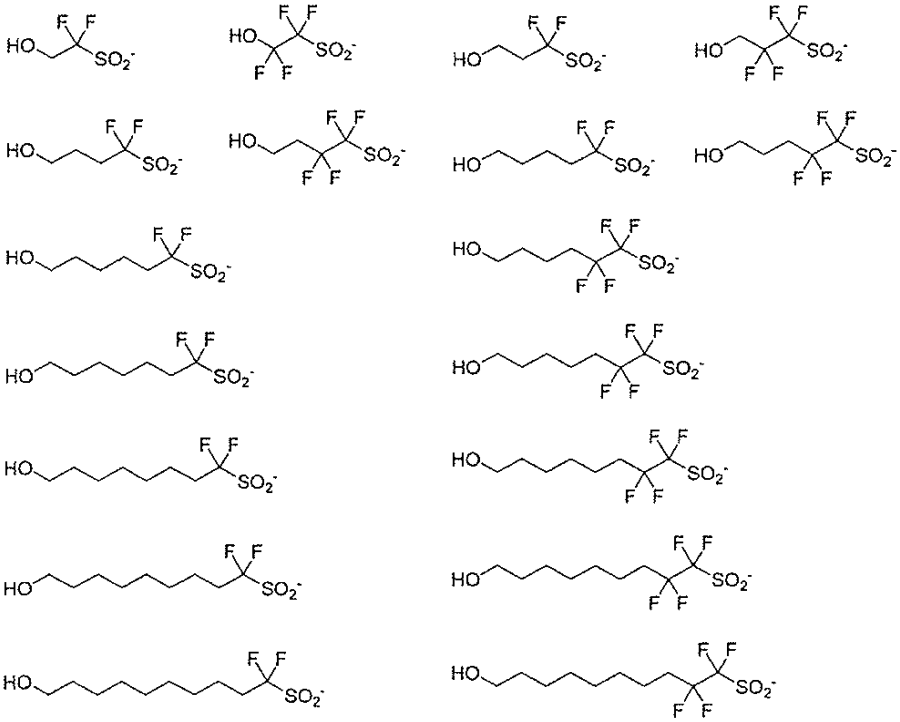


[0210]

[0211] 이것들 중에서도 특히, 트리메틸암모늄이온(Me_3NH^+), 트리에틸암모늄이온(Et_3NH^+), 디이소프로필에틸암모늄($n\text{-}Pr_2EtNH^+$)이 바람직하다.

[0212] 상기 일반식 [2]에 있어서, X는, 서로 독립적으로 수소 원자 혹은 불소 원자를 나타낸다. n은, 0~8의 정수를 나타낸다. 일반식 [2]에 있어서의 아니온 부분의 구조로서는 하기의 구조를 예시할 수 있다.

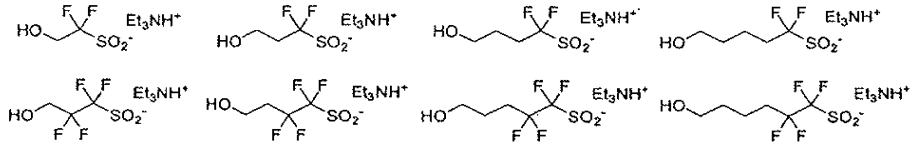
[0213] [화학식 43]



[0214]

[0215] 이들 카티온과 아니온의 조합 중, 특히 바람직한 것으로서, 이하의 구조를 예시할 수 있다.

[0216] [화학식 44]

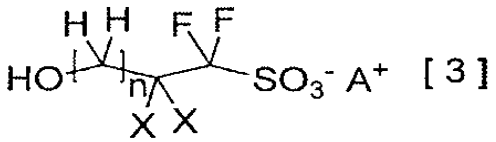


[0217]

[0218] [하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염]

[0219] 본 발명의 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염은, 하기 일반식 [3]으로 나타내진다.

[0220] [화학식 45]

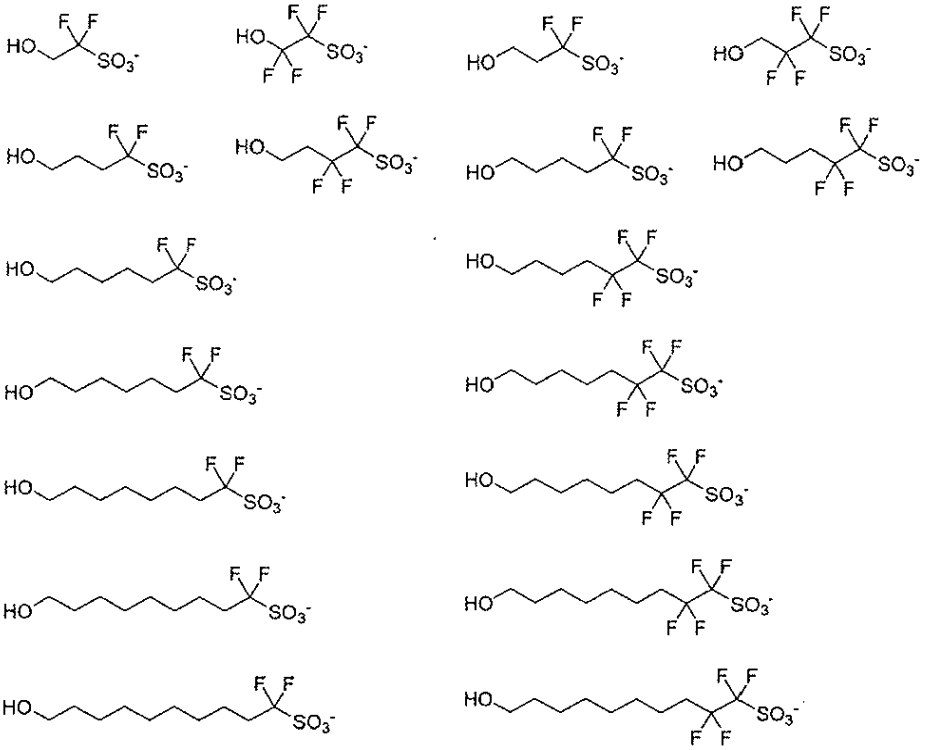


[0221]

[0222] 상기 일반식 [3]에 있어서, A^+는 암모늄이온을 나타낸다. 여기서, A^+의 구체예는, 상기 서술한 일반식 [2]로 나타내지는 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염의 항에서 예시한 것을 다시 예시할 수 있다.

[0223] 상기 일반식 [2]에 있어서, X는, 서로 독립적으로 수소 원자 혹은 불소 원자를 나타낸다. n은, 0~8의 정수를 나타낸다. 일반식 [2]에 있어서의 아니온 부분의 구조로서는 하기의 구조를 예시할 수 있다.

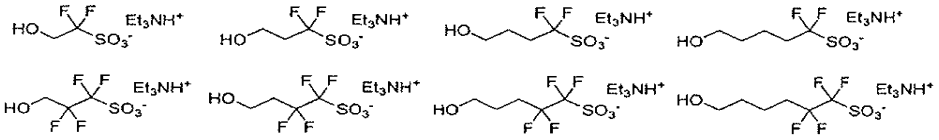
[0224] [화학식 46]



[0225]

[0226] 이들 카티온과 아니온의 조합 중, 특히 바람직한 것으로서, 이하의 구조를 예시할 수 있다.

[0227] [화학식 47]

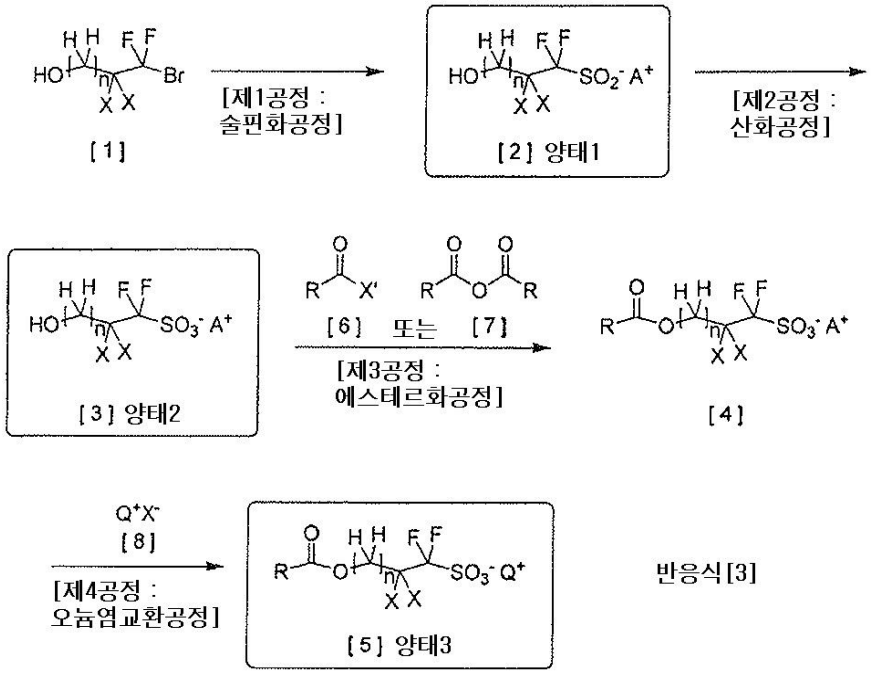


[0228]

[0229] [제조 방법의 개요]

[0230] 이어서, 제조 방법에 관한 발명에 대하여 설명한다. 본 발명은 하기 반응식 [3]

[0231] [화학식 48]



[0232]

[0233] 에 나타내는 대로, 일반식 [1]로 나타내지는 브로모플루오로알코올을 술핀화제와 아민의 존재 하에서 반응시켜, 일반식 [2]로 나타내지는 하이드록시플루오로알칸술핀산암모늄염(본 발명의 양태 1의 목적물)을 얻는 공정(제1 공정 : 술핀화 공정), 얻어진 일반식 [2]로 나타내지는 하이드록시플루오로알칸술핀산암모늄염을 산화제와 반응시켜, 일반식 [3]으로 나타내지는 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염(본 발명의 양태 2의 목적물)을 얻는 공정(제2 공정 : 산화 공정), 얻어진 일반식 [3]으로 나타내지는 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염을, 일반식 [6] 혹은 일반식 [7]로 나타내지는 카르본산 유도체와 반응시켜 에스테르화하여, 일반식 [4]로 나타내지는 플루오로알칸술폰산암모늄염을 얻는 공정([제3 공정] : 에스테르화 공정), 그리고 얻어진 일반식 [4]로 나타내지는 플루오로알칸술폰산암모늄염을, 일반식 [8]로 나타내지는 1가의 오늄염을 사용해 오늄염 교환하여, 일반식 [5]로 나타내지는 플루오로알칸술폰산오늄염(본 발명의 양태 3의 목적물)을 얻는 공정(제4 공정 : 오늄염 교환 공정)의 4개의 공정을 포함한다. 이 공정을 거침으로써, 일반식 [5]에 있어서의 R로서, 비공역 불포화 부위(이중 결합 또는 삼중 결합)를 가지는 플루오로알칸술폰산오늄염도, 일반식 [1]로 나타내지는 브로모플루오로알코올로부터 4개의 공정을 경유하여 얻을 수 있다.

[0234] 이하, 각 공정에 관하여 상세하게 설명한다.

[0235] [제1 공정 : 술핀화 공정]

[0236] 먼저, 본 발명의 제1 공정에 대하여 설명한다. 제1 공정은, 일반식 [1]로 나타내지는 브로모플루오로알코올을 술핀화제와 유기염기의 존재 하에서 반응시켜, 하이드록시플루오로알칸술핀산암모늄염을 얻는 공정(술핀화 공정)이다.

[0237] 먼저, 본 공정에서 사용되는 술핀화제는, 일반식 [10]

[0238] [화학식 49]

$$(S^1)_m (M^1)_n \cdot pH_2O \quad [10]$$

[0239]

[0240] (상기 일반식 [10]에 있어서, S^1은 S_2O_4, $HOCH_2SO_2$, SO_4 또는 HSO_4를 나타내고, m 및 n은 정수를 나타내고, p는 0(영) 혹은 정수를 나타낸다. M^1 은 Li, Na, K 혹은 NH_4를 나타낸다.)으로 나타내지는 것을 사용할 수 있지만, 구체적으로는 아디티온산리튬, 아디티온산나트륨, 아디티온산칼륨, 아디티온산암모늄, 하이드록시메탄술핀산리튬, 하이드록시메탄술핀산나트륨, 하이드록시메탄술핀산칼륨, 하이드록시메탄술핀산암모늄, 아황산리튬, 아황산나트륨, 아황산칼륨, 아황산암모늄, 아황산수소리튬, 아황산수소나트륨, 아황산수소칼륨, 아황산수소암모늄 등이 예시된다. 이 중에서 아디티온산나트륨, 아디티온산칼륨이 바람직하고, 아디티온산나트륨이 특히 바람직하다.

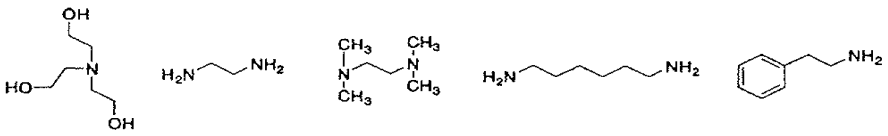
[0241] 술핀화제의 브로모플루오로알코올 [1]에 대한 몰비는, 통상, 0.5~10, 바람직하게는 0.9~5.0이고, 특히 바람직하게는 1.0~2.0이다.

[0242] 본 반응은 공기 중에서도 실시할 수 있지만, 공기 중의 수분에 의해 술핀화제가 분해되는 경우가 있다. 따라서 질소나 아르곤 분위기에서 실시하는 것이 바람직하다.

[0243] 일반적으로, 술핀화제를 사용한 술핀화 반응은, 염기를 첨가하지 않아도 진행되는 경우가 있지만, 첨가함으로써 반응을 촉진시킬 수 있기 때문에, 통상 첨가한다. 첨가되는 염기로서는, 일반적으로, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨 등의 무기염기가 사용되지만, 이에 반해 본 발명에서는 염기로서 아민을 사용하는 것이 큰 특징이다.

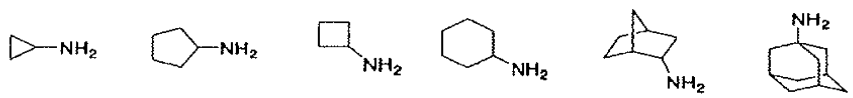
[0244] 본 공정에서 사용하는(공존시키는) 유기염기는, 상기 서술한 식 [2]에 있어서 A^+로서 예시한 각종 암모늄이온으로부터 프로톤(H^+)을 제외한 프리 아민이다. 예를 들면, 암모니아, 메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, n-프로필아민, 디-n-프로필아민, 트리-n-프로필아민, i-프로필아민, 디-i-프로필아민, 트리-i-프로필아민, n-부틸아민, 디-n-부틸아민, 트리-n-부틸아민, sec-부틸아민, 디-sec-부틸아민, 트리-sec-부틸아민, tert-부틸아민, 디-tert-부틸아민, 트리-tert-부틸아민, 디이소프로필에틸아민, 페닐아민, 디페닐아민, 트리페닐아민 혹은 하기의 구조를 가지는 유기염기를 예시할 수 있다.

[0245] [화학식 50]



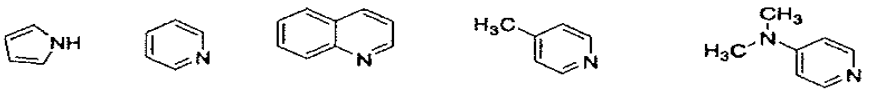
[0246]

[0247] [화학식 51]



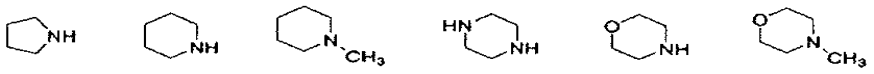
[0248]

[0249] [화학식 52]



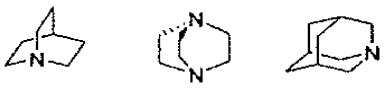
[0250]

[0251] [화학식 53]



[0252]

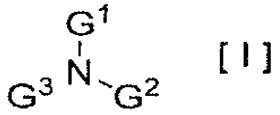
[0253] [화학식 54]



[0254]

[0255] 이것들 중, 일반식 [I]로 나타내지는 아민

[0256] [화학식 55]

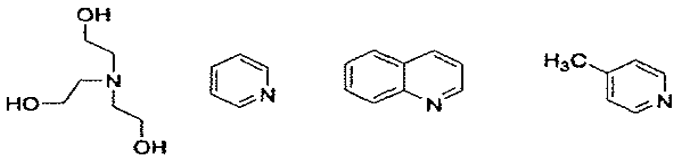


[0257]

[0258] (상기 일반식 [I]에 있어서, G^1, G^2 및 G^3은, 서로 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시알킬기, 탄소수 3~12의 시클로알킬기, 치환되어 있어도 되는 페닐기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 7~12의 아랄킬기, 치환되어 있어도 되는 나프틸기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 5~10의 헤테로 방향족기, 또는 G^1, G^2 및 G^3 중 적어도 두개 이상으로 헤테로 원자를 포함해도 되는 고리를 나타낸다)

[0259] 구체적으로는, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리-i-프로필아민, 트리-n-부틸아민, 트리-sec-부틸아민, 트리-tert-부틸아민, 디이소프로필에틸아민, 트리페닐아민, 혹은 하기의 구조를 가지는 유기염기

[0260] [화학식 56]



[0261]

[0262] [화학식 57]



[0263]

[0264] 를 바람직한 유기염기로서 예시할 수 있다.

[0265] 이것들 중에서도 특히, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 디이소프로필에틸아민이, 용이하게 입수할 수 있을 뿐만 아니라, 술핀화 반응의 반응성 향상이 현저하고, 게다가 얻어지는 하이드록시플루오로알칸술핀산암모늄염의 지용성도 충분히 향상되기 때문에, 바람직하다.

[0266] 유기염기의 브로모플루오로알코올 [1]에 대한 몰비는, 통상, 1.0~10.0, 바람직하게는 1.1~2.0이다. 몰비가 1.0보다 적으면, 술핀화제 유래의 카티온(나트륨이온, 칼륨이온, 리튬이온 등의 금속 카티온)에 의해, 하이드록시플루오로알칸술핀산금속염이 부생된다. 이 경우, 후공정에 있어서 암모늄염과 금속염의 분리가 곤란해질 뿐만 아니라, 목적물의 수율도 저하시키기 때문에 바람직하지 않다. 또, 몰비가 10.0을 넘어도 문제는 없지만, 경제적으로 불리하기 때문에 바람직하지 않다.

[0267] 이 반응은, 바람직하게는 유기용매와 물의 혼합 용매 중에서 행하여진다. 상기 유기용매로서는, 예를 들면, 저급 알코올류, 테트라하이드로푸란, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 아세토니트릴, 디메틸술폭시드 등의, 물과의 상용성이 좋은 용매가 바람직하고, 더 바람직하게는, 메탄올, N,N-디메틸아세트아미드, 아세토니트릴, 디메틸술폭시드 등이며, 특히 바람직하게는 아세토니트릴이다.

[0268] 유기용매의 사용 비율은, 유기용매와 물의 합계 100 중량부에 대하여, 통상, 5 중량부 이상, 바람직하게는 10 중량부 이상, 더 바람직하게는 20~90 중량부이다.

[0269] 반응 온도는, 통상, 0~200℃, 바람직하게는 30~100℃이다. 반응 시간은, 통상, 0.1~12시간, 바람직하게는 0.5~6시간이지만, 박층 크로마토그래피(TLC)나 핵자기 공명장치(NMR) 등의 분석 기기를 사용하여, 원료인 브로모플루오로알코올 [1]이 소비된 시점을 반응의 종점으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 반응 온도가 유기용매 혹은 물의 비점보다 높은 경우에는, 오토클레이브 등의 내압 용기를 사용한다.

[0270] 여기서, 반응 시간에 관하여, 동일한 구조의 브로모플루오로알코올 [1]을 기질로 사용하여 비교한 경우, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨 등의 무기염기를 사용하면, 유기염기를 사용하는 경우에 비해 반응 시간이 몇 배에서 몇십 배가 된다. 구체적으로는 12시간 이상 걸린다. 경우에 따라서는 반응이 완결되지 않는다.

[0271] 또한, 목적으로 하는 술핀화체를 높은 수율로 얻을 수는 없다. 이것에 대하여, 염기로서 아민을 사용한 경우에는, 반응은 현저하게 가속되어, 경우에 따라서는 반응을 수십 분에서 완결시킬 수 있다. 이와 같이, 반응 시간을 현저하게 단축시킬 수 있는 것이, 본 발명에 있어서 염기로서 아민을 사용하는 것의 효과 중 하나이다.

[0272] 다음에 반응 후의 처리에 대하여 설명한다. 본 발명의 제1 공정에 있어서는, 아민을 염기로서 사용하고 있기 때문에, 얻어지는 하이드록시플루오로알칸술핀산암모늄염의 지용성은 향상되고 있다. 이 결과, 반응 후에 얻어지는, 무기의 불순물을 많이 포함한 미정제의 미정제체를, 유기용매에서 처리함으로써, 지용성의 하이드록시플루오로알칸술핀산암모늄염을 유기용매에 용해시킬 수 있다. 그때, 반대로 지용성이 없는 무기의 불순물을 석출시키고, 이어서 여과 분리하는 것이 가능하게 된다. 이와 같은 용매로서는, 클로로포름, 디클로로메탄 등의 할로겐계 용매, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, tert-부틸메틸에테르 등의 에테르계 용매, 혹은 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 아세트산에스테르계 용매, 아세톤, 2-부타논 등의 케톤계 용매를 예시할 수 있다.

[0273] 이와 같은 처리를 행함으로써, 목적으로 하는 하이드록시플루오로알칸술핀산암모늄염의 순도를 향상시킬 수 있다(실시예 1, 실시예 2, 비교예 3 참조).

[0274] 한편, 무기염기를 사용하여 얻어지는 하이드록시플루오로알칸술핀산금속염은, 암모늄염에 비해 지용성이 낮고, 오히려 수용성이 높다. 따라서, 제거하고 싶은 무기의 불순물과의 지용성의 차이가 작아져, 상기 서술한 바와 같이 유기용매를 사용하여 하이드록시플루오로알칸술핀산금속염만을 선택적으로 용해시키는 것은 매우 곤란하다. 그 때문에, 하이드록시플루오로알칸술핀산금속염을 고순도로 얻을 수는 없다. 또, 상기 서술한 바와 같이, 무기물 중에 포함되는 브롬 흔적을 제거하지 않으면, 이후의 공정에 지장이 생긴다. 이와 같이, 목적으로 하는 술핀화체의 지용성을 높임으로써, 수율을 향상시켜, 단리 조작의 효율을 향상시키는 것뿐만 아니라, 무기 불순물, 특히 브롬 흔적을 제거하기 쉽게 하는 것이, 본 발명에 있어서 유기염기를 사용하는 것의 다른 효과이다.

[0275] 이렇게 하여, 예를 들면, 유기용매에서 추출하여, 유기층을 물 및 티오황산나트륨 수용액(혹은 아황산나트륨 수용액) 등으로 세정하고, 또한, 유기층으로부터 용매를 증류 제거함으로써, 목적의 술핀산암모늄염을 얻을 수 있다. 경우에 따라서는 재결정 등으로 정제하는 것도 가능하다.

[0276] [제2 공정 : 산화 공정]

[0277] 다음으로, 본 발명의 제2 공정에 대하여 설명한다. 제2 공정은, 제1 공정에서 얻어진 하이드록시플루오로알칸술핀산암모늄염 [2]를 산화제와 반응시켜, 일반식 [3]으로 나타내지는 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염을 얻는 공정(산화 공정)이다.

[0278] 본 공정에서 사용되는 산화제로서는, 과산화수소 외에, 메타클로로과벤조산, t-부틸하이드로퍼옥사이드, 퍼옥시황산칼륨, 과망간산칼륨, 과붕산나트륨, 메타요오드산나트륨, 크롬산, 이크롬산나트륨, 할로겐, 요오드벤젠디클로라이드, 요오드벤젠디아세테이트, 산화오스뮴(VIII), 산화루테늄(VIII), 차아염소산나트륨, 아염소산나트륨, 산소 가스, 오존 가스 등을 들 수 있고, 바람직하게는, 과산화수소, 메타클로로과벤조산, t-부틸하이드로퍼옥사이드 등이다.

[0279] 산화제의 하이드록시플루오로알칸술핀산암모늄염 [2]에 대한 몰비는, 통상, 0.9~10.0, 바람직하게는 1.0~2.0이다. 원료인 술핀산암모늄염류가 미정제체이고, 정확한 몰량을 모르는 경우에는, 술핀화 전의 일반식 [1]로 나타내지는 브로모플루오로알코올의 몰량에 대하여 산화제를 가하면 된다.

[0280] 또, 상기 산화제와 함께 천이 금속 촉매를 병용할 수도 있다. 상기 천이 금속 촉매로서는, 예를 들면, 텅스텐산이나트륨, 염화철(III), 염화루테늄(III), 산화셀렌(IV) 등을 들 수 있고, 바람직하게는 텅스텐산이나트륨이다.

[0281] 천이 금속 촉매의 하이드록시플루오로알칸술핀산암모늄염 [2]에 대한 몰비는, 통상, 0.0001~1.0, 바람직하게는 0.001~0.5, 더 바람직하게는 0.001~0.1이다.

[0282] 또한, 상기 산화제 및 천이 금속 촉매에 가하여, 반응액의 pH 조정의 목적으로, 완충제를 사용할 수도 있다. 상기 완충제로서는, 예를 들면, 인산수소이나트륨, 인산이수소나트륨, 인산수소이칼륨, 인산이수소칼륨 등을 들 수 있다. 완충제의 하이드록시플루오로알칸술핀산암모늄염 [2]에 대한 몰비는, 통상, 0.01~2.0, 바람직하게는 0.03~1.0, 더 바람직하게는 0.05~0.5이다.

[0283] 이 반응은, 통상, 반응 용매 중에서 행하여진다. 상기 반응 용매로서는, 물이나, 예를 들면, 저급 알코올류, 테트라하이드로푸란, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 아세토니트릴, 디메틸술폭시드, 아세트산, 트리플루오로 아세트산 등의 유기용매가 바람직하고, 더 바람직하게는, 물, 메탄올, N,N-디메틸아세트아미드, 아세토니트릴, 디메틸술폭시드 등이며, 특히 바람직하게는 물, 메탄올이다.

[0284] 또, 필요에 따라, 유기용매와 물을 병용할 수도 있고, 그 경우의 유기용매의 사용 비율은, 유기용매와 물의 합계 100 중량부에 대하여, 통상, 5 중량부 이상, 바람직하게는 10 중량부 이상, 더 바람직하게는 20~90 중량부이다. 반응 용매의 하이드록시플루오로알칸술핀산암모늄염 [2] 1 중량부에 대한 사용량은, 통상, 1~100 중량부, 바람직하게는 2~100 중량부, 더 바람직하게는 5~50 중량부이다.

[0285] 반응 온도는, 통상, 0~100℃, 바람직하게는 5~60℃, 더 바람직하게는 5~40℃이고, 반응 시간은, 통상, 0.1~72시간, 바람직하게는 0.5~24시간이며, 더 바람직하게는 0.5~12시간이지만, 박층 크로마토그래피(TLC)나 핵자기 공명장치(NMR) 등의 분석 기기를 사용하여, 원료인 하이드록시플루오로알칸술핀산암모늄염 [2]가 소비된 시점을 반응의 종점으로 하는 것이 바람직하다.

[0286] 다음으로 반응 후의 처리에 대하여 설명한다. 상기 서술한 제1 공정에 있어서는, 아민을 염기로서 사용하고 있기 때문에, 얻어지는 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염의 지용성은 향상되어 있다. 이 결과, 반응 및 후처리 후에 얻어지는, 무기의 불순물을 많이 포함한 미정제의 미정제체를, 유기용매에서 처리함으로써, 지용성의 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염을 유기용매에서 용해시킬 수 있다. 그때, 반대로 지용성이 없는 무기의 불순물을 석출시키고, 이어서 여과 분리하는 것이 가능하게 된다. 이러한 용매로서는, 클로로포름, 디클로로메탄 등의 할로겐계 용매, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, tert-부틸메틸에테르 등의 에테르계 용매, 혹은 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 아세트산에스테르계 용매, 아세톤, 2-부타논 등의 케톤계 용매를 예시할 수 있다.

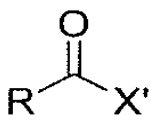
[0287] 이와 같은 처리를 행함으로써, 목적으로 하는 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염의 순도를 향상시킬 수 있다(실시예 1, 실시예 2, 비교예 3 참조).

[0288] 얻어진 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염 [3]은, 경우에 따라서는 재결정 등으로 정제하는 것도 가능하다.

[0289] [제3 공정 : 에스테르화 공정]

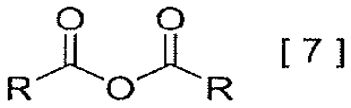
[0290] 다음으로, 본 발명의 제3 공정에 대하여 설명한다. 제3 공정은, 제2 공정에서 얻어진 일반식 [3]으로 나타내지는 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염을, 일반식 [6]

[0291] [화학식 58]

[0292]  [6]

[0293] 혹은 일반식 [7]

[0294] [화학식 59]



[7]

[0295]

[0296] 로 나타내지는 카르본산 유도체와 반응시켜, 에스테르화하여, 일반식 [4]로 나타내지는 플루오로알칸술폰산암모늄염을 제조하는 공정이다.

[0297] 일반식 [6]에 있어서, X'는 하이드록실기 혹은 할로겐을 나타낸다. 할로겐으로서는, 불소, 염소, 브롬, 요오드를 예시할 수 있지만, 이 중에서도 염소가 특히 바람직하다.

[0298] 일반식 [6] 혹은 일반식 [7]에 있어서, R은 탄소수 1~10의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 1~10의 직쇄상 혹은 분기상의 적어도 말단부에 중합성 이중 결합을 가지는 알케닐기, 탄소수 3~20의 지환식 유기기, 탄소수 3~20의 지환식 유기기와 직쇄상의 알킬렌기로 이루어지는 유기기, 탄소수 3~30의 단환식 혹은 다환식 락톤, 혹은 탄소수 6~20의 아릴기를 나타낸다(여기서, 당해 알킬기, 알케닐기, 지환식 유기기, 지환식 유기기와 직쇄상의 알킬렌기로 이루어지는 유기기, 단환식 혹은 다환식 락톤 및 아릴기 상의 수소 원자의 일부 또는 전부는 불소, 하이드록실기, 하이드록시카르보닐기, 탄소수 1~6의 직쇄상, 분기상 혹은 고리형의 알콕시기로 치환되어 있어도 된다. 또, 당해 알킬기, 알케닐기, 지환식 유기기 혹은 지환식 유기기와 직쇄상의 알킬렌기로 이루어지는 유기기를 구성하는 동일 탄소 상의 2개의 수소 원자는 1개의 산소 원자로 치환되어 케토기가 되어 있어도 된다. 또한, 당해 알킬기 상의 수소 원자 중 1개는, 2-아크릴로일옥시기, 2-메타크릴로일옥시기-트리플루오로메틸메타크릴로일옥시기로 치환되어 있어도 된다.

[0299] R에 대하여 구체적으로 예시하면, 이하와 같이 된다.

[0300] 탄소수 1~10의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기 등을 들 수 있다.

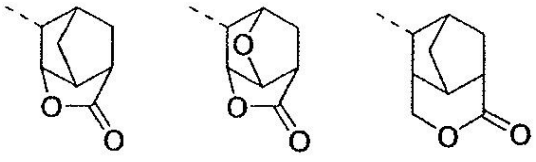
[0301] 탄소수 1~10의 직쇄상 혹은 분기상의 적어도 말단부에 중합성 이중 결합을 가지는 알케닐기로서는, 예를 들면, 비닐기, 1-메틸에테닐기, 알릴기, 3-부테닐기, 1-메틸알릴기, 2-메틸알릴기, 4-펜테닐기, 5-헥세닐기 등을 들 수 있다.

[0302] 탄소수 3~20의 지환식 유기기로서는, 예를 들면, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기, 노르보르닐기, 캠퍼로일기, 시클로펜틸메틸기, 시클로펜틸에틸기, 시클로헥실메틸기, 시클로헥실에틸기, 아다만틸메틸기, 아다만틸에틸기, 노르보르닐메틸기, 노르보르닐에틸기, 캠퍼로일메틸기, 캠퍼로일에틸기 등을 들 수 있다.

[0303] 탄소수 3~20의 지환식 유기기와 직쇄상의 알킬렌기로 이루어지는 유기기란, 「지환식 유기기와 직쇄상의 알킬렌기의 1개의 가가 결합하고 있는 유기기」를 나타내고, 구체적으로는, 예를 들면, 시클로프로필메틸기, 시클로부틸메틸기, 시클로펜틸메틸기, 시클로헥실메틸기, 보르닐메틸기, 노르보르닐메틸기, 아다만틸메틸기 등을 들 수 있다. 이 직쇄상의 알킬렌기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 1~6이다.

[0304] 탄소수 3~30의 단환식 혹은 다환식 락톤으로서는 γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, 안겔리카락톤, γ-헥사락톤, γ-헵타락톤, γ-옥타락톤, γ-노나락톤, 3-메틸-4-옥타놀라이드(위스키락톤), γ-데카락톤, γ-운데카락톤, γ-도데카락톤, γ-자스모락톤(7-데세노락톤), δ-헥사락톤, 4,6,6(4,4,6)-트리메틸테트라하이드로피란-2-온, δ-옥타락톤, δ-노나락톤, δ-데카락톤, δ-2-데세노락톤, δ-운데카락톤, δ-도데카락톤, δ-트리데카락톤, δ-테트라데카락톤, 락토스카톤, ε-데카락톤, ε-도데카락톤, 시클로헥실락톤, 자스민락톤, 시스자스몬락톤, 메틸γ-데카락톤 혹은 하기의 것을 들 수 있다.

[0305] [화학식 60]



[0306] (점선은 결합위치를 나타낸다.)

[0307] 탄소수 6~20의 아릴기로서는, 예를 들면, 페닐기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, p-하이드록시페닐기, 1-나프틸기, 1-안트라세닐기, 벤질기 등을 들 수 있다.

[0308] 또한, 상기 서술한 바와 같이, 당해 알킬기, 알케닐기, 지환식 유기기, 지환식 유기기와 직쇄상의 알킬렌기로 이루어지는 유기기, 단환식 혹은 다환식 락톤 및 아릴기 상의 수소 원자의 일부 또는 전부는 불소, 하이드록실기, 하이드록시카르보닐기, 탄소수 1~6의 직쇄상, 분기상 혹은 고리형의 알콕시기로 치환되어 있어도 된다. 또, 당해 알킬기, 알케닐기, 지환식 유기기 혹은 지환식 유기기와 직쇄상의 알킬렌기로 이루어지는 유기기를 구성하는 동일 탄소 상의 2개의 수소 원자는 1개의 산소 원자로 치환되어 케토기가 되어 있어도 된다. 또한, 당해 알킬기 상의 수소 원자 중 1개는, 2-아크릴로일옥시기 혹은 2-메타크릴로일옥시기로 치환되어 있어도 된다.

[0309] 상기 서술한 바와 같이, 비공역 불포화 부위(이중 결합 또는 삼중 결합), 즉 중합성을 가지는 아실기를 사용할 수 있는 것이 큰 특징이다.

[0310] 에스테르화 방법으로서는, 일반식 [6]으로 나타내지는 카르본산(X'=OH)과, 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염 [3]을 산 촉매의 존재 하에서 탈수 축합시키는 방법(피셔·에스테르 합성 반응)이나, 일반식 [6]으로 나타내지는 카르본산할라이드류(X'=Cl, Br, I, F) 혹은 일반식 [7]로 나타내지는 카르본산 무수물류와, 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염 [3]을 반응시키는 방법 등을 예시할 수 있다.

[0311] 일반식 [6]으로 나타내지는 카르본산(X'=OH)을 사용하는 경우, 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염 [3]에 대하여 작용시키는, 일반식 [6]으로 나타내지는 카르본산의 사용량은, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 통상, 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염 [3] 1몰에 대하여, 0.1~5몰이고, 바람직하게는, 0.2~3몰이며, 더 바람직하게는, 0.5~2몰이다. 카르본산의 사용량으로서, 0.8~1.5몰인 것은, 특히 바람직하다.

[0312] 반응은, 통상, 디클로로에탄, 톨루엔, 에틸벤젠, 모노클로로벤젠, 아세토니트릴, N,N-디메틸포름아미드 등의 비프로톤성 용매가 사용된다. 이들 용매는 단독으로 사용해도 되고, 또는, 2종류 이상을 병용해도 지장이 없다.

[0313] 반응 온도는 특별히 제한은 없고, 통상, 0~200℃의 범위이고, 바람직하게는, 20~180℃이며, 더 바람직하게는, 50~150℃이다. 반응은 교반하면서 행하는 것이 바람직하다.

[0314] 반응 시간은 반응 온도에도 의존하지만, 통상, 몇 분~100시간이고, 바람직하게는, 30분~50시간이며, 더 바람직하게는, 1~20시간이지만, 핵자기 공명장치(NMR) 등의 분석 기기를 사용하여, 원료인 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염 [3]이 소비된 시점을 반응의 종점으로 하는 것이 바람직하다.

[0315] 본 반응에 있어서는, 통상은 산 촉매로서 p-톨루엔술폰산 등의 유기산, 및/또는, 황산 등의 무기산을 첨가한다. 혹은 탈수제로서 1,1'-카르보닐디이미다졸, N,N'-디시클로헥실카르보디이미드 등을 첨가해도 된다. 이러한 산 촉매의 사용량으로서는, 특별히 제한은 없지만, 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염 [3] 1몰에 대하여, 0.0001~10몰이고, 바람직하게는, 0.001~5몰이며, 더 바람직하게는, 0.01~1.5몰이다.

[0316] 산 촉매를 사용한 에스테르화 반응은, 딘스탁 장치를 사용하는 등을 하여, 탈수하면서 실시하면, 반응 시간이 단축화되는 경향이 있기 때문에 바람직하다.

[0317] 반응 종료 후, 추출, 증류, 재결정 등의 통상적인 수단에 의해, 일반식 [4]로 나타내지는 플루오로알칸술폰산암모늄염을 얻을 수 있다. 또, 필요에 따라 컬럼크로마토그래피, 재결정 등에 의해 정제할 수도 있다.

[0318] 한편, 일반식 [6]으로 나타내지는 카르본산할라이드류(X'=Cl, Br, I, F) 혹은 일반식 [7]로 나타내지는 카르본산 무수물류를 사용하는 경우, 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염 [3]에 대하여 작용시키는, 일반식 [6]으로 나타내지는 카르본산할라이드류 혹은 일반식 [7]로 나타내지는 카르본산 무수물류의 사용량은, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 통상, 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염 [3] 1몰에 대하여, 0.1~5몰이고, 바람직하게는, 0.2~3몰이며, 더 바람직하게는, 0.5~2몰이다. 카르본산할라이드류 혹은 카르본산 무수물류의 사용량으로서, 0.8~1.5몰인 것은, 특히 바람직하다.

[0319] 반응은, 무용매로 행하여도 되고, 혹은 반응에 대하여 불활성한 용매 중에서 행하여도 된다. 이러한 용매로서는, 반응 불활성한 용매이면 특별히 한정되는 것이 아니지만, 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염 [3]은, n-헥산, 벤젠 또는 톨루엔 등의 탄화수소계의 비극성 용매에는 거의 용해하지 않기 때문에, 본 공정에서 사용되는 용매로서는 바람직하지 않다. 물이나, 아세톤, 메틸에틸케톤 또는 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 용매, 아세트산에틸 또는 아세트산부틸 등의 에스테르계 용매, 디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라하이드로푸란 또는 디옥산 등의 에테르계 용매, 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소, 1,2-디클로로에탄, 테트라클로로에틸렌, 클로로벤젠, 오르토클로르벤젠 등의 할로겐계 용매, 아세토니트릴, N,N-디메틸포름아미드,

N,N-디메틸이미다졸리디논, 디메틸술폭시드, 술포란 등의 극성 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 이들 용매는 단독으로 사용해도 되고, 또는, 2종류 이상을 병용해도 지장이 없다.

[0320] 반응 온도는 특별히 제한은 없고, 통상, -78～150℃의 범위이고, 바람직하게는, -20～120℃이며, 더 바람직하게는, 0～100℃이다.

[0321] 반응 시간은 반응 온도에도 의존하지만, 통상, 몇 분～100시간이고, 바람직하게는, 30분～50시간이며, 더 바람직하게는, 1～20시간이지만, 핵자기 공명장치(NMR) 등의 분석 기기를 사용하여, 원료인 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염 [3]이 소비된 시점을 반응의 종점으로 하는 것이 바람직하다.

[0322] 일반식 [6]으로 나타내지는 카르본산할라이드류를 사용하는 경우에는, 무촉매 하에서, 부생하는 할로겐화 수소(예를 들면, 염화수소 등)를, 반응계 외로 제거하면서 행하여도 되고, 또는, 탈할로겐화 수소제(수산제)를 사용하여 행하여도 되며, 일반식 [7]로 나타내지는 카르본산 무수물류를 사용하는 경우에는, 부생하는 산을 포착하기 위한 수산제를 사용해 행하여도 된다.

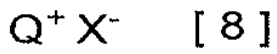
[0323] 당해 수산제로서는, 예를 들면, 트리에틸아민, 피리딘, 피콜린, 디메틸아닐린, 디에틸아닐린, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄(DABCO), 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데카-7-엔(DBU) 등의 유기염기, 또는, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 산화마그네슘 등의 무기염기 등이 예시된다. 이러한 수산제의 사용량으로서는, 특별히 제한은 없지만, 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염 [3] 1몰에 대하여, 0.05～10몰이고, 바람직하게는, 0.1～5몰이며, 더 바람직하게는, 0.5～3몰이다.

[0324] 반응 종료 후, 추출, 재결정 등의 통상적인 수단에 의해, 일반식 [4]로 나타내지는 플루오로알칸술폰산암모늄염을 얻을 수 있다. 또, 필요에 따라 컬럼크로마토그래피, 재결정 등에 의해 정제할 수도 있다.

[0325] [제4 공정 : 오늄염 교환 공정]

[0326] 이어서, 본 발명의 제4 공정에 대하여 설명한다. 제4 공정은, 제3 공정에서 얻어진 일반식 [4]로 나타내지는 플루오로알칸술폰산암모늄염을, 일반식 [8]

[0327] [화학식 61]

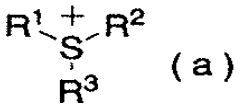


[0328] [8]

[0329] 로 나타내지는 1가의 오늄염을 사용해 오늄염 교환하여, 일반식 [5]로 나타내지는 플루오로알칸술폰산오늄염을 얻는 공정(오늄염 교환 공정)이다.

[0330] 일반식 [8]에 포함되는 오늄카티온 Q^+에 대해서는, 하기 일반식 (a) 혹은 하기 일반식 (b)로 나타내지는 술포늄카티온, 또는 하기 일반식 (c)로 나타내지는 요오드늄카티온을 나타낸다.

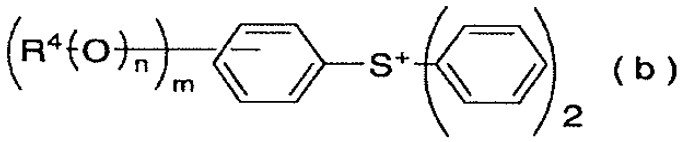
[0331] [화학식 62]



[0332] (a)

[0333] 상기 일반식 (a)에 있어서, R^1, R^2 및 R^3은 서로 독립적으로 치환 혹은 비치환의 탄소수 1～10의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기, 알케닐기 또는 옥소알킬기, 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 6～18의 아릴기, 아랄킬기 또는 아릴옥소알킬기를 나타내거나, 혹은 R^1, R^2 및 R^3 중 어느 2개 이상이 서로 결합하여 식 중의 유황 원자와 함께 고리를 형성해도 된다.

[0334] [화학식 63]

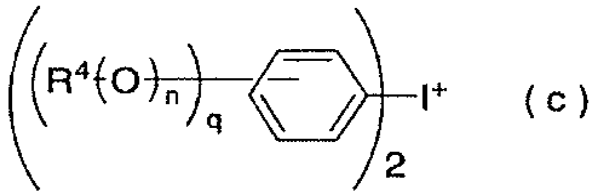


(b)

[0335]

[0336] 상기 일반식 (b)에 있어서, R^4는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 고리형의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 6~14의 아릴기를 나타낸다. m은 1~5의 정수, n은 0(영) 또는 1을 나타낸다.

[0337] [화학식 64]



(c)

[0338]

[0339] 상기 일반식 (c)에 있어서, R^4는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 고리형의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 6~14의 아릴기를 나타낸다. q는 0(영)~5의 정수, n은 0(영) 또는 1을 나타낸다.

[0340] 이하에 일반식 (a) 및 일반식 (b)로 나타내지는 술포늄카티온, 일반식 (c)로 나타내지는 요오드늄카티온에 대하여 상세히 설명한다.

[0341] 일반식 (a)로 나타내지는 술포늄카티온

[0342] 일반식 (a)에 있어서의 R^1, R^2 및 R^3으로서는 구체적으로 이하의 것을 들 수 있다. 알킬기로서, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 시클로프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 시클로펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, 2-에틸헥실기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 4-메틸시클로헥실기, 시클로헥실메틸기, n-옥틸기, n-데실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 비시클로[2.2.1]헵텐-2-일기, 1-아다만탄메틸기, 2-아다만탄메틸기 등을 들 수 있다. 알케닐기로서는, 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기, 시클로헥세닐기 등을 들 수 있다. 옥소알킬기로서는, 2-옥소시클로펜틸기, 2-옥소시클로헥실기, 2-옥소프로필기, 2-옥소에틸기, 2-시클로펜틸-2-옥소에틸기, 2-시클로헥실-2-옥소에틸기, 2-(4-메틸시클로헥실)-2-옥소에틸기 등을 들 수 있다. 아릴기로서는, 페닐기, 나프틸기, 티에닐기 등이나 p-메톡시페닐기, m-메톡시페닐기, o-메톡시페닐기, p-에톡시페닐기, p-tert-부톡시페닐기, m-tert-부톡시페닐기 등의 알콕시페닐기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 에틸페닐기 등의 알킬페닐기, 메틸나프틸기, 에틸나프틸기 등의 알킬나프틸기, 디에틸나프틸기 등의 디알킬나프틸기, 디메톡시나프틸기, 디에톡시나프틸기 등의 디알콕시나프틸기 등을 들 수 있다. 아랄킬기로서는, 벤질기, 1-페닐에틸기, 2-페닐에틸기 등을 들 수 있다. 아릴옥소알킬기로서는, 2-페닐-2-옥소에틸기, 2-(1-나프틸)-2-옥소에틸기, 2-(2-나프틸)-2-옥소에틸기 등의 2-아릴-2-옥소에틸기 등을 들 수 있다. 또한, R^1, R^2 및 R^3 중 어느 2개 이상이 서로 결합하여 유황 원자를 거쳐 고리형 구조를 형성하는 경우에는, 1,4-부틸렌, 3-옥사-1,5-펜틸렌 등을 들 수 있다. 나아가서는 치환기로서 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기 등의 중합 가능한 치환기를 가지는 아릴기를 들 수 있고, 구체적으로는 4-(아크릴로일옥시)페닐기, 4-(메타크릴로일옥시)페닐기, 4-비닐옥시페닐기, 4-비닐페닐기 등을 들 수 있다.

[0343] 더 구체적으로 일반식 (a)로 나타내지는 술포늄카티온을 나타내면, 트리페닐술포늄, (4-tert-부틸페닐)디페닐술포늄, 비스(4-tert-부틸페닐)페닐술포늄, 트리스(4-tert-부틸페닐)술포늄, (3-tert-부틸페닐)디페닐술포늄, 비스(3-tert-부틸페닐)페닐술포늄, 트리스(3-tert-부틸페닐)술포늄, (3,4-디tert-부틸페닐)디페닐술포늄, 비스(3,4-디tert-부틸페닐)페닐술포늄, 트리스(3,4-디tert-부틸페닐)술포늄, (4-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, 비

스(4-tert-부톡시페닐)페닐술포늄, 트리스(4-tert-부톡시페닐)술포늄, (3-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, 비스(3-tert-부톡시페닐)페닐술포늄, 트리스(3-tert-부톡시페닐)술포늄, (3,4-디tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, 비스(3,4-디tert-부톡시페닐)페닐술포늄, 트리스(3,4-디tert-부톡시페닐)술포늄, 디페닐(4-티오페녹시페닐)술포늄, (4-tert-부톡시카르보닐메틸옥시페닐)디페닐술포늄, 트리스(4-tert-부톡시카르보닐메틸옥시페닐)디페닐술포늄, (4-tert-부톡시페닐)비스(4-디메틸아미노페닐)술포늄, 트리스(4-디메틸아미노페닐)술포늄, 2-나프틸디페닐술포늄, 디메틸(2-나프틸)술포늄, (4-하이드록시페닐)디메틸술포늄, (4-메톡시페닐)디메틸술포늄, 트리메틸술포늄, (2-옥소시클로헥실)시클로헥실메틸술포늄, 트리나프틸술포늄, 트리벤질술포늄, 디페닐메틸술포늄, 디메틸페닐술포늄, 2-옥소-2-페닐에틸티아시클로펜타늄, 디페닐 2-티에닐술포늄, 4-n-부톡시나프틸-1-티아시클로펜타늄, 2-n-부톡시나프틸-1-티아시클로펜타늄, 4-메톡시나프틸-1-티아시클로펜타늄, 2-메톡시나프틸-1-티아시클로펜타늄 등을 들 수 있다. 더 바람직하게는 트리페닐술포늄, (4-tert-부틸페닐)디페닐술포늄, (4-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, 트리스(4-tert-부틸페닐)술포늄, (4-tert-부톡시카르보닐메틸옥시페닐)디페닐술포늄 등을 들 수 있다.

[0344] 또한, 4-(메타크릴로일옥시)페닐디페닐술포늄, 4-(아크릴로일옥시)페닐디페닐술포늄, 4-(메타크릴로일옥시)페닐디메틸술포늄, 4-(아크릴로일옥시)페닐디메틸술포늄 등을 들 수 있다. 이들 중합 가능한 술포늄카티온에 관해서는, 일본 공개특허공보 평4-230645호, 일본 공개특허공보 제2005-84365호 등을 참고로 할 수 있다.

[0345] 일반식 (b)로 나타내지는 술포늄카티온

[0346] 일반식 (b)에 있어서의 R^4-$(O)_n$-기의 치환기 위치는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 페닐기의 4위 혹은 3위가 바람직하다. 더 바람직하게는 4위이다. 여기서 n은 0(영) 또는 1이다. R^4로서는, 구체적으로, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, sec-프로필기, 시클로프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, iso-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 시클로펜틸기, n-헥실기, 시클로헥실기, n-옥틸기, n-데실기, n-도데실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 비시클로[2.2.1]헵텐-2-일기, 페닐기, 4-메톡시페닐기, 4-tert-부틸페닐기, 4-비페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 10-안트라닐기, 2-푸라닐기, 또한, n=1인 경우에, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 비닐기, 알릴기를 들 수 있다.

[0347] 구체적인 술포늄카티온으로서는, (4-메틸페닐)디페닐술포늄, (4-에틸페닐)디페닐술포늄, (4-시클로헥실페닐)디페닐술포늄, (4-n-헥실페닐)디페닐술포늄, (4-n-옥틸)페닐디페닐술포늄, (4-메톡시페닐)디페닐술포늄, (4-에톡시페닐)디페닐술포늄, (4-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, (4-시클로헥실옥시페닐)디페닐술포늄, (4-트리플루오로메틸페닐)디페닐술포늄, (4-트리플루오로메틸옥시페닐)디페닐술포늄, (4-tert-부톡시카르보닐메틸옥시페닐)디페닐술포늄 등을 들 수 있다.

[0348] 일반식 (c)로 나타내지는 요오드늄카티온

[0349] 일반식 (c)에 있어서의 R^4-$(O)_n$-기의 치환기 위치는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 페닐기의 4위 혹은 3위가 바람직하다. 더 바람직하게는 4위이다. 여기서 n은 0(영) 또는 1이다. R^4의 구체예는 상기 서술한 일반식 (b)에 있어서의 R^4와 동일한 것을 다시 들 수 있다.

[0350] 구체적인 요오드늄카티온으로서는, 디페닐요오드늄, 비스(4-메틸페닐)요오드늄, 비스(4-에틸페닐)요오드늄, 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄, 비스(4-(1,1-디메틸프로필)페닐)요오드늄, (4-메톡시페닐)페닐요오드늄, (4-tert-부톡시페닐)페닐요오드늄, 4-(아크릴로일옥시)페닐페닐요오드늄, 4-(메타크릴로일옥시)페닐페닐요오드늄 등을 들 수 있지만, 그 중에서도 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄이 바람직하게 사용된다.

[0351] 이어서, 일반식 [8]에 있어서의 X^-의 1가의 아니온으로서는, 예를 들면, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^-, HSO_4^-, $H_2PO_4^-$, BF_4^-, PF_6^-, SbF_6^-, 지방족 술폰산아니온, 방향족 술폰산아니온, 트리플루오로메탄술폰산아니온, 플루오로술폰산아니온, 지방족 카르본산아니온, 방향족 카르본산아니온, 플루오로카르본산아니온, 트리플루오로아세트산아니온 등을 들 수 있고, 바람직하게는, Cl^-, Br^-, HSO_4^-, BF_4^-, 지방족 술폰산이온 등이며, 더 바람직하게는, Cl^-, Br^-, HSO_4^-이다.

[0352] 일반식 [8]로 나타내지는 1가의 오늄염의, 플루오로알칸술폰산암모늄염 [4]에 대한 몰비는, 통상, 0.5~10.0, 바람직하게는 0.8~2.0이고, 더 바람직하게는 0.9~1.2이다.

[0353] 이 반응은, 통상, 반응 용매 중에서 행하여진다. 상기 반응 용매로서는, 물이나, 예를 들면, 저급 알코올류, 테트라하이드로푸란, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 아세토니트릴, 디메틸술폭시드 등의 유기용매가 바람직하고, 더 바람직하게는, 물, 메탄올, N,N-디메틸아세트아미드, 아세토니트릴, 디메틸술폭시드 등이며, 특히 바람직하게는 물이다.

[0354] 또 필요에 따라, 물과 유기용매를 병용할 수 있고, 이 경우의 유기용매의 사용 비율은, 물과 유기용매의 합계 100 중량부에 대하여, 통상, 5 중량부 이상, 바람직하게는 10 중량부 이상, 더 바람직하게는 20~90 중량부이다. 반응 용매의 사용량은, 카운터 이온 교환 전구체 1 중량부에 대하여, 통상, 1~100, 바람직하게는 2~100 중량부, 더 바람직하게는 5~50 중량부이다.

[0355] 반응 온도는, 통상, 0~80℃, 바람직하게는 5~30℃이고, 반응 시간은, 통상, 10분~16시간, 바람직하게는 30분~6시간이지만, 박층 크로마토그래피(TLC)나 핵자기 공명장치(NMR) 등의 분석 기기를 사용하여, 원료인 플루오로알칸술폰산암모늄염 [4]가 소비된 시점을 반응의 종점으로 하는 것이 바람직하다.

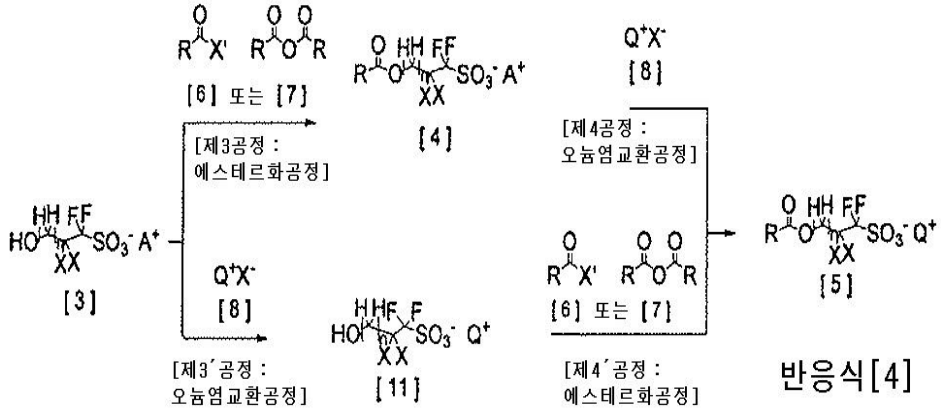
[0356] 이렇게 하여 얻어진 일반식 [5]로 나타내지는 플루오로알칸술폰산오늄염은, 필요에 따라, 유기용제로 세정하거나, 추출하여 정제할 수도 있다. 상기 유기용제로서는, 예를 들면, 아세트산에틸, 아세트산n-부틸 등의 에스테르류 ; 디에틸에테르 등의 에테르류 ; 염화메틸렌, 클로로포름 등의 할로겐화 알킬류 등의, 물과 혼합되지 않는 유기용제가 바람직하다.

[0357] 이상 설명해 온 방법으로, 아실기의 치환기로서, 그 구조 내에 비공역 불포화 부위(이중 결합 또는 삼중 결합)를 가지지 않는 플루오로알칸술폰산오늄염도, 비공역 불포화 부위를 가지는 플루오로알칸술폰산오늄염도, 모두 제조할 수 있다.

[0358] 본 화합물은, 화학 증폭형 레지스트 재료에 사용되는 광산 발생제로서 제공할 수 있다.

[0359] 그런데, 본 발명의 제3 공정과 제4 공정의 순서는 반대로 하는 것도 가능하다(반응식 [4]).

[0360] [화학식 65]

[0361] 

[0362] 즉, 일반식 [3]으로 나타내지는 하이드록시플루오로알칸술폰산암모늄염을 오늄염 교환하여, 일반식 [11]로 나타내지는 하이드록시플루오로알칸술폰산오늄염을 얻고(제3' 공정 : 오늄염 교환 공정), 또한, 이것을 일반식 [6] 혹은 일반식 [7]로 나타내지는 카르본산 유도체와 반응시켜, 에스테르화하여(제4' 공정 : 에스테르화 공정), 일반식 [5]로 나타내지는 플루오로알칸술폰산오늄염을 제조하는 공정이다.

[0363] 그러나, 이 방법에서는, 하이드록시플루오로알칸술폰산오늄염이 에스테르화 공정보다 먼저 생긴다. 상기 서술한 바와 같이, 술폰산오늄염은 감광성이기 때문에 차광 조건 하에서 취급해야 하고, 따라서 이 방법에서는 차광 조건 하에서의 공정을 2가지 실시해야 한다. 그렇기 때문에 제조 설비 면에서의 부하가 크다.

[0364] 따라서, 상기 서술한 바와 같이, 본 발명의 제3 공정과 제4 공정을 이 순서로 실시하는 것이 적절한 방법이다.

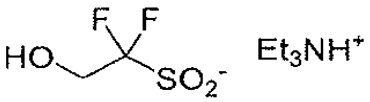
[0365] 실시예

[0366] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이것들에 의해 한정되지 않는다.

[0367] [실시예 1-1]

[0368] [트리에틸암모늄 1,1-디플루오로-2-하이드록시-에탄-1-술피네이트의 제조](제1 공정 : 술핀화 공정)

[0369] [화학식 66]



[0370]

[0371] 100mL의 반응기에, 2-브로모-2,2-디플루오로에탄-1-올 5.0g(0.029몰/1.0당량), 아세토니트릴 14.0g, 물 12.5g, 아디티온산나트륨 8.1g(0.047몰/1.6당량), 트리에틸아민 5.3g(0.052몰/1.8당량)을 가하여, 70℃에서 4시간 교반하였다.

[0372] 반응이 종료된 것을 확인한 후, 반응액을 냉각하여 1N의 염산수용액을 30mL 가하여 교반하였다. 계속하여, 반응액을 용매 증류하여 제거함으로써, 목적으로 하는 트리에틸암모늄 1,1-디플루오로-2-하이드록시-에탄-1-술피네이트를 23.0g 얻었다. 이때의 순도는 26%, 수율은 83%이었다.

[0373] 얻어진 미정제체 중 10.0g(순도 26%, 함량 2.6g, 0.011몰/1.0당량)을 50ml의 아세톤에 첨가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 그 후 여과지를 사용하여 여과하고, 얻어진 여과액을 농축하여 건조시킨 바, 목적으로 하는 트리에틸암모늄 1,1-디플루오로-2-하이드록시-에탄-1-술피네이트를 2.69g 얻었다. 이때의 순도는 91%, 함량 2.45g, 0.0099몰, 회수율은 94%이었다.

[0374] [실시예 1-1]의 결과로부터, 트리에틸암모늄 등의 아민을 첨가함으로써, 높은 수율로 암모늄염을 얻을 수 있다는 것을 알았다. 따라서, 특히, 본 발명의 일반식 [1]의 n이 0인 경우에 있어서, 아민을 첨가하지 않고 나트륨염을 얻는 방법(비교예 1 참조)과 비교하여, 아민을 첨가함으로써, 높은 수율로 암모늄염을 얻을 수 있다는 점에 대하여 유리한 효과를 가지고 있음을 알 수 있다.

[0375] [트리에틸암모늄 1,1-디플루오로-2-하이드록시-에탄-1-술피네이트의 물성]

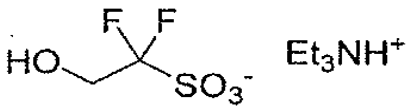
[0376] ^{1}H NMR(측정 용매 : 중디메틸술폭시드, 기준 물질 : 테트라메틸실란); δ=3.80(t, 2H), 3.01(q, 6H), 1.17(t, 9H)

[0377] ^{19}F NMR(측정 용매 : 중디메틸술폭시드, 기준 물질 : 트리클로로플루오로메탄); δ=-121.0(s, 2F)

[0378] [실시예 1-2]

[0379] [트리에틸암모늄 1,1-디플루오로-2-하이드록시-에탄-1-술포네이트의 제조](제2 공정 : 산화 공정)

[0380] [화학식 67]



[0381]

[0382] 100mL의 반응기에, 트리에틸암모늄 1,1-디플루오로-2-하이드록시-에탄-1-술피네이트 11.5g(순도 26%, 0.012몰/1.0당량), 물 20g, 30% 과산화수소수 4.2g(0.036몰/3.0당량)을 실온에서 가하여, 40℃에서 1일 교반하였다. 반응의 종료를 확인한 후, 반응액을 냉각하였다. 그 후, 용매를 증류 제거하여 건조시켜, 목적으로 하는 트리에틸암모늄 트리에틸암모늄 1,1-디플루오로-2-하이드록시-에탄-1-술포네이트를 10.5g 얻었다. 이때의 순도는 26%, 수율은 85%이었다.

[0383] 얻어진 미정제체 중 10.0g(순도 26%, 함량 2.6g, 9.87밀리몰/1.0당량)을 50ml의 아세톤에 첨가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 그 후 여과지를 사용하여 여과하고, 얻어진 여과액을 농축하여 건조시킨 바, 목적으로 하는 트리에틸암모늄 1,1-디플루오로-2-하이드록시-에탄-1-술포트를 2.49g 얻었다. 이때의 순도는 94%, 함량 2.34g, 8.88밀리몰, 회수율은 90%이었다.

[0384] [트리에틸암모늄 1,1-디플루오로-2-하이드록시-에탄-1-술포네이트의 물성]

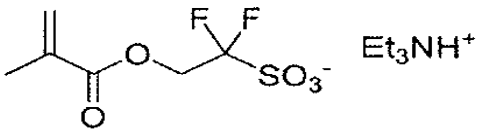
[0385] ^{1}H NMR(측정 용매 : 중디메틸술폭시드, 기준 물질 : 테트라메틸실란); δ=3.84(t, 2H), 3.04(q, 6H), 1.18(t, 9H)

[0386] ^{19}F NMR(측정 용매 : 중디메틸술폭시드, 기준 물질 : 트리클로로플루오로메탄); δ=-115.6(s, 2F)

[0387] [실시예 1-3]

[0388] [트리에틸암모늄 1,1-디플루오로-2-(2-메틸-아크릴로일옥시)-에탄-1-술포네이트의 제조](제3 공정 : 에스테르화 공정)

[0389] [화학식 68]



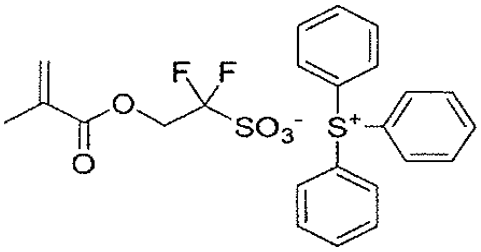
[0390]

[0391] 100mL의 반응기에, 트리에틸암모늄 1,1-디플루오로-2-하이드록시-에탄-1-술포네이트 2.49g(순도 94%, 8.88밀리몰/1.0당량), 아세토니트릴 20.0g, 메타크릴산 무수물 5.46g(35.5밀리몰/4.0당량), 트리에틸아민 5.22g(51.5밀리몰/5.8당량), 논 플렉스 MBP(2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀) 0.03g을 첨가하여, 50℃에서 3시간 교반하였다. 반응액을 냉각한 후, 물 25g을 가하여 30분 교반하고, 반응액으로부터 휘발 성분을 감압 하에서 증류 제거하였다. 얻어진 액체를 디이소프로필에테르 20g으로 3회 세정한 후, 유기층을 분리하고, 수용액으로서 목적으로 하는 트리에틸암모늄 1,1-디플루오로-2-(2-메틸-아크릴로일옥시)-에탄-1-술포네이트를 얻었다. 얻어진 목적물은 정제하지 않고 다음 공정에서 사용하였다.

[0392] [실시예 1-4]

[0393] [트리페닐술포늄 1,1-디플루오로-2-(2-메틸-아크릴로일옥시)-에탄-1-술포네이트의 제조](제4 공정 : 오늄염 교환 공정)

[0394] [화학식 69]



[0395]

[0396] 50mL의 반응기에서, 제3 공정에서 얻어진 트리에틸암모늄 1,1-디플루오로-2-(2-메틸-아크릴로일옥시)-에탄-1-술포네이트 수용액에 트리페닐술포늄브로마이드 3.18g(8.9밀리몰)과 클로로포름 20g의 용액을 가하여 실온에서 3시간 교반하였다. 그 후, 유기층을 분리하고, 얻어진 유기층을 물 20g으로 4회 세정하였다. 계속해서, 디이소프로필에테르 20g으로 3회 세정한 후, 휘발 성분을 증류 제거하여, 목적으로 하는 트리페닐술포늄 1,1,2,2-테트라플루오로-4-(2-메틸-아크릴로일옥시)-부탄-1-술포네이트를 3.92g 얻었다. 이때의 순도는 97%, 제3 공정으로부터의 수율로서 87%이었다.

[0397] [트리페닐술포늄 1,1-디플루오로-2-(2-메타크릴로일옥시)-에탄술포네이트의 물성]

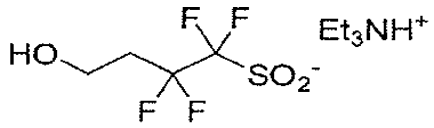
[0398] ^{1}H NMR(측정 용매 : 중디메틸술폭시드, 기준 물질 : 테트라메틸실란); δ=7.92-7.65(m, 15H, Ph_3S^+), 6.19(s, 1H), 5.57(s, 1H), 4.81(t, J=16.0Hz, 2H;CH_2), 1.92(s, 3H).

[0399] ^{19}F NMR(측정 용매 : 중디메틸술폭시드, 기준 물질 : 트리클로로플루오로메탄); δ=-114.49(t, J=16.0Hz, 2F;CF_2).

[0400] [실시예 2-1]

[0401] [트리에틸암모늄 1,1,2,2-테트라플루오로-4-하이드록시-부탄-1-술피네이트의 제조](제1 공정 : 술핀화 공정)

[0402] [화학식 70]

[0403] 

[0404] 1L의 반응기에, 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부탄-1-올 100.0g(0.44몰/1.0당량), 아세토니트릴 300g, 물 250g, 아디티온산나트륨 108.2g(0.62몰/1.4당량), 트리에틸아민 53.4g(0.52몰/1.2당량)을 가하여, 60℃에서 4시간 교반하였다. 반응이 종료된 것을 확인한 후, 반응액을 냉각해 1N의 HCl을 100mL 가하여 교반하였다. 계속해서 유기층을 분리하고, 유기층을 용매 증류 제거함으로써, 목적으로 하는 트리에틸암모늄 1,1,2,2-테트라플루오로-4-하이드록시-부탄-1-술피네이트를 264g 얻었다. 이때의 순도는 46%, 수율은 88%이었다.

[0405] 얻어진 미정제체 중 150.0g(순도 46%, 함량 69.0g, 0.222몰/1.0당량)을 750ml의 아세톤에 첨가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 그 후 여과지를 사용하여 여과하고, 얻어진 여과액을 농축하여 건조시킨 바, 목적으로 하는 트리에틸암모늄 1,1,2,2-테트라플루오로-4-하이드록시-부탄-1-술피네이트를 66.0g 얻었다. 이때의 순도는 93%, 함량 61.4g, 0.197몰, 회수율은 89%이었다.

[0406] [트리에틸암모늄 1,1,2,2-테트라플루오로-4-하이드록시-부탄-1-술피네이트의 물성]

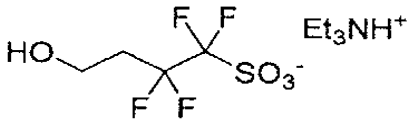
[0407] ^{1}H NMR(측정 용매 : 중디메틸술폭시드, 기준 물질 : 테트라메틸실란); δ=3.58(t, 2H), 3.04(q, 6H), 2.30(m, 2H), 1.16(t, 9H)

[0408] ^{19}F NMR(측정 용매 : 중디메틸술폭시드, 기준 물질 : 트리클로로플루오로메탄); δ=-110.4(t, 2F), -131.0(s, 2F)

[0409] [실시예 2-2]

[0410] [트리에틸암모늄 1,1,2,2-테트라플루오로-4-하이드록시-부탄-1-술포네이트의 제조](제2 공정 : 산화 공정)

[0411] [화학식 71]

[0412] 

[0413] 500mL의 반응기에, 실시예 2-2에서 정제한, 트리에틸암모늄 1,1,2,2-테트라플루오로-4-하이드록시-부탄-1-술피네이트 65g(순도 93%, 0.194몰/1.0당량), 물 200g, 30% 과산화수소수 46g(0.40몰/2.1당량)을 실온에서 가하여, 40℃에서 6시간 교반하였다. 반응의 종료를 확인한 후, 반응액을 냉각해 아황산나트륨 7.5g을 반응액에 가하여 교반하였다. 계속하여, 반응액을 용매 증류 제거하여 얻어진 액체에 아세톤 350g을 첨가하고, 실온에서 1시간 교반하였다. 그 후 여과지를 사용해 여과하고, 얻어진 여과액을 농축하여 건조시킨 바, 목적으로 하는 트리에틸암모늄 1,1,2,2-테트라플루오로-4-하이드록시-부탄-1-술포네이트를 65.6g 얻었다. 이때의 순도는 92%, 수율은 95%이었다.

[0414] [트리에틸암모늄 1,1,2,2-테트라플루오로-4-하이드록시-부탄-1-술포네이트의 물성]

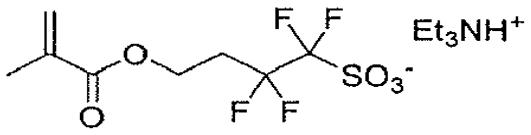
[0415] ^{1}H NMR(측정 용매 : 중디메틸술폭시드, 기준 물질 : 테트라메틸실란); δ=3.61(t, 3H), 3.07(q, 6H), 2.40(m, 2H), 1.17(t, 9H)

[0416] ^{19}F NMR(측정 용매 : 중디메틸술폭시드, 기준 물질 : 트리클로로플루오로메탄); δ=-110.9(s, 2F), -117.9(s, 2F)

[0417] [실시예 2-3]

[0418] [트리에틸암모늄 1,1,2,2-테트라플루오로-4-(2-메틸-아크릴로일옥시)-부탄-1-술포네이트의 제조](제3 공정 : 에스테르화 공정)

[0419] [화학식 72]



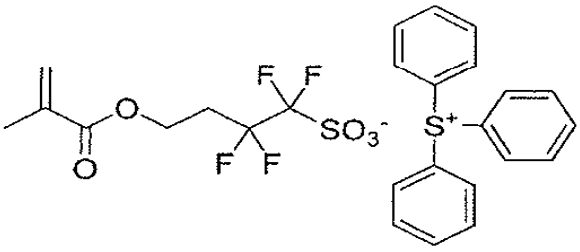
[0420]

[0421] 500mL의 반응기에, 트리에틸암모늄 1,1,2,2-테트라플루오로-4-하이드록시-부탄-1-술포네이트 20.0g(순도 92%, 0.056몰/1.0당량), 아세토니트릴 130.0g, 메타크릴산 무수물 28.4g(0.185몰/3.3당량), 트리에틸아민 28.0g(0.28몰/5.0당량), 논플렉스 MBP(2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀) 0.1g을 첨가하여, 50℃에서 7시간 교반하였다. 반응액을 냉각한 후, 물 200g을 가하여 30분 교반하고, 반응액으로부터 휘발 성분을 감압 하에서 가열하여 증류 제거하였다. 얻어진 액체를 디이소프로필에테르 200g으로 3회 세정한 후, 수용액으로서 목적으로 하는 트리에틸암모늄 1,1,2,2-테트라플루오로-4-(2-메틸-아크릴로일옥시)-부탄-1-술포네이트를 얻었다. 얻어진 목적물은 정제하지 않고 다음 공정에서 사용하였다.

[0422] [실시예 2-4]

[0423] [트리페닐술포늄 1,1,2,2-테트라플루오로-4-(2-메틸-아크릴로일옥시)-부탄-1-술포네이트의 제조](제4 공정 : 오늄염 교환 공정)

[0424] [화학식 73]



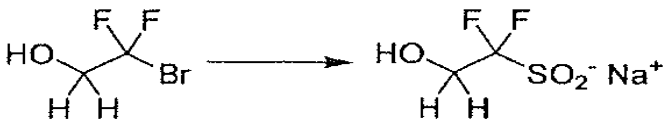
[0425]

[0426] 100mL의 반응기에서, 제3 공정으로 얻어진 트리에틸암모늄 1,1,2,2-테트라플루오로-4-(2-메틸-아크릴로일옥시)-부탄-1-술포네이트 수용액에 트리페닐술포늄브로마이드 20.2g(0.056몰)과 클로로포름 100g의 용액을 가하여 실온에서 3시간 교반하였다. 그 후, 유기층을 분리하고, 얻어진 유기층을 물 100g으로 4회 세정하였다.

[0427] 계속하여, 디이소프로필에테르 100g으로 3회 세정하면, 고체가 석출되었다. 여과 후, 고체를 건조시킴으로써, 목적으로 하는 트리페닐술포늄 1,1,2,2-테트라플루오로-4-(2-메틸-아크릴로일옥시)-부탄-1-술포네이트를 32.5g 얻었다. 이때의 순도는 93%(나머지 7%의 대부분은 용매인 디이소프로필에테르), 제3 공정으로부터의 수율로서 97%이었다.

[0428] [비교예 1]

[0429] [화학식 74]



[0430]

[0431] 2-브로모-2,2-디플루오로에탄올 8.92g(55.4밀리몰), 아세토니트릴 12g, 물 22g으로 이루어지는 용액에, 탄산수소나트륨 5.43g(64.6밀리몰)과 아이치온산나트륨 9.69g(55.6밀리몰)을 첨가하였다. 이 2층 분리한 용액을 60℃에서 12시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 용매(유기층 및 수층)를 감압 하에서 증류 제거하고, 건조하여, 7.0g의 백색 고체를 얻었다. 이 고체를 핵자기 공명장치(NMR)로 분석한 바, 목적으로 하는 1,1-디플루오로-2-하이드록시에탄술핀산나트륨의 함량은 약 8%이고, 이것을 기초로 한 환산 수율은 6%이었다.

[0432] [비교예 2]

[0433] [화학식 75]



[0434]

[0435] 온도계, 콘덴서를 구비한 유리의 플라스크에 2-브로모-2,2-디플루오로에틸(2-메틸아크릴레이트) 5g(21.8밀리몰), 아세토니트릴 40g 및 물 40g을 투입한 후 교반을 개시하고, 이어서 탄산수소나트륨 2.2g(26.2밀리몰), 아이치온산나트륨 5.7g(32.7밀리몰)을 첨가하였다. 그 후 60℃에서 2시간 교반하였다. 반응액의 유기층을 핵자기공명장치(NMR)를 사용하여 분석한 바, 목적으로 하는 1,1-디플루오로-2-(2-메타크릴로일옥시)-에탄술핀산나트륨은 검출되지 않고, 오로지 메타크릴 부위가 분해한 부생성물만 검출되었다.

[0436] [비교예 3]

[0437] [트리에틸암모늄 1,1,2,2-테트라플루오로-4-하이드록시-부탄-1-술포네이트의 제조](제2 공정 : 산화 공정)

[0438] 500mL의 반응기에, 실시예 2-2에서 정제하기 전(미정제)의, 트리에틸암모늄 1,1,2,2-테트라플루오로-4-하이드록시-부탄-1-술피네이트 112g(순도 46%, 0.17몰), 물 200g, 30% 과산화수소수 41g(0.36몰)을 실온에서 가하여, 40℃에서 6시간 교반하였다. 반응의 종료를 확인한 후, 반응액을 냉각하고 아황산나트륨 7.5g을 반응액에 가하여 교반하였다. 계속하여, 반응액을 용매 증류 제거하여 얻어진 액체를 헥산 50g으로 세정하고, 계속해서 클로로포름 100g으로 추출하였다. 감압 하에서 가온해 휘발 성분을 증류 제거하여 건조시켜, 목적으로 하는 트리에틸암모늄 1,1,2,2-테트라플루오로-4-하이드록시-부탄-1-술포네이트를 43g 얻었다. 이때의 순도는 50%, 수율은 40%이었다. 분석 결과, 제1 공정(술핀화 공정)에서 소실을 확인한 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부탄-1-올이, 본 제2 공정(산화 공정)에서 9% 부생하고 있었다.